¿QUÉ SABEMOS DE?

Las tierras raras

Ricardo Prego Reboredo

CSIC

CATARATA

Las tierras raras

Ricardo Prego Reboredo

CSIC CATARATA

Colección ¿Qué sabemos de?

Catálogo general de publicaciones oficiales

http://publicacionesoficiales.boe.es

Diseño gráfico de cubierta: Carlos Del Giudice

© Ricardo Prego Reboredo, 2019

© CSIC, 2019

© Los Libros de la Catarata, 2019

Fuencarral, 70

28004 Madrid

Tel. 91 532 20 77

www.catarata.org

ISBN (CSIC): 978-84-00-10462-7

ISBN ELECTRÓNICO (CSIC): 978-84-00-10463-4

ISBN (CATARATA): 978-84-9097-632-6

ISBN ELECTRÓNICO (CATARATA): 978-84-9097-633-3

NIPO: 694-19-063-1

NIPO ELECTRÓNICO: 694-19-064-7

DEPÓSITO LEGAL: M-4.536-2019

IBIC: PDZ/PN

Reservados todos los derechos por la legislación en materia de Propiedad Intelectual. Ni la totalidad ni parte de este libro, incluido el diseño de la cubierta, puede reproducirse, almacenarse o transmitirse en manera alguna por medio ya sea electrónico, químico, óptico, informático, de grabación o de fotocopia, sin permiso previo por escrito del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Los Libros de la Catarata. Las noticias, los asertos y las opiniones contenidos en esta obra son de la exclusiva responsabilidad del autor o autores. El Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Los Libros de la Catarata, por su parte, solo se hacen responsables del interés científico de sus publicaciones.

A María José, con quien mi mundo
es mucho más que átomos

Prólogo

El día 8 de septiembre de 2001 llegué a Estocolmo invitado por LOICZ-UNEP para participar en un seminario sobre los estuarios del Ártico. El atentado del 11 de septiembre en Nueva York disolvió la reunión y perdí la ocasión de visitar el pueblecito de Ytterby, vecino de la capital sueca, en cuya cantera se inició la apasionante historia de las tierras raras. Me quedé sin apreciar qué despertaba la curiosidad de algunos premios Nobel para peregrinar a esa localidad. Afortunadamente tuve una segunda oportunidad para acercarme a las tierras raras cuando la profesora mexicana Judith Marmolejo vino a Vigo para que le dirigiese su tesis y trajo consigo muestras de sedimento del sistema costero de Marabasco. Fue una doble sorpresa. Disponíamos de los contenidos de los elementos de las tierras raras en el sedimento, y el puerto de Barra de Navidad, en la boca de ese estuario, fue el primer punto de fondeo y partida de las naves españolas que exploraron el Pacífico norte, desde donde partió la expedición de Legazpi-Urdaneta para descubrir una ruta hacia las islas Filipinas.

Como químico inorgánico y oceanógrafo inicié entonces mi camino investigador sobre los elementos de las tierras raras. Una nueva sorpresa. El monte Galiñeiro, a pocos kilómetros de mi laboratorio, es uno de los lugares más ricos en esos elementos de la península ibérica. Determinamos que los sedimentos de la ría de Vigo son los más abundantes en tierras raras y torio de la costa gallega. Durante 11 años mi curiosidad fue creciendo, al igual que la información que recopilaba, lo que me ha permitido escribir este pequeño libro.

El libro está organizado en cuatro capítulos. Los mineralogistas y químicos del siglo XIX experimentaron una gran confusión, muchas contradicciones, errores y equivocaciones durante sus trabajos sobre las tierras raras. En realidad solo el prometio es un elemento escaso. La corteza

superior terrestre contiene, por ejemplo, dos veces más cerio que cobre, el gadolinio es tan abundante como el arsénico y el erbio como el estaño. El primer capítulo recoge las angustias, inquietudes y triunfos vividos hasta que los científicos completaron el mágico número de 17 elementos para esa familia química: escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. ¿Por qué las similitudes químicas dificultaban su separación? ¿Por qué las dudas e imposibilidad del padre de la tabla periódica a la hora de situar a sus “raros” hijos?

El capítulo segundo aborda esos aspectos y desarrolla el camino seguido por físicos y químicos, entrambos en pugna, para comprender dónde encuadrarlos y por qué. El cuarto capítulo mira hacia las repercusiones sociopolíticas de las tierras raras, la mayor parte de ellas elementos críticos y estratégicos cuyos costes y explotación minera generan crisis económicas y problemas entre los estados. Las tierras raras están omnipresentes en nuestra sociedad de alta tecnología hasta el punto de que se podría hablar de una Edad de las Tierras Raras con la misma propiedad que lo hacemos de las edades de Bronce o de Hierro. Sin embargo, esos elementos químicos no ocupan portadas en los periódicos. ¿Quién ha oído hablar del europio?, y eso que está en los billetes de euro para evitar falsificaciones. ¿Quién conoce al gadolinio?, y este se inyecta en vena como contraste durante una resonancia magnética para detectar un cáncer. ¿Quién ha escuchado algo sobre el neodimio a pesar de que lo tiene pegado a la oreja cuando se coloca un auricular? Así podrían seguirse citando nombres de lantánidos, pero mejor leer el capítulo tercero dedicado a las aplicaciones de las tierras raras. Una buena razón para la divulgación.

Durante los dos años parcialmente empleados en la redacción del libro, cuando mi trabajo científico, pesados papeleos o imprevistos me lo permitían, he contado con la ayuda de varias personas que facilitaron mi labor y con la paciencia editorial por mi ritmo de escritura. Las bibliotecarias de mi instituto, Cristina y María, me simplificaron la obtención de artículos y libros sobre tierras raras; mi esposa María José, quien, además de leer mis páginas para que fuesen más sencillas de entender, aportó su afición filatélica para mostrar la historia de las tierras

raras con sellos; dos anónimos revisores con su minuciosa labor y útiles comentarios me ayudaron a mejorar el texto; y, finalmente, mi familia, a quien sustraje fines de semana embebido en la redacción. Gracias a todos.

Deseo que cuando ahora estés leyendo este libro llegues a pensar que valió la pena el esfuerzo. Siempre puedes hacerme llegar tus comentarios, sugerencias o críticas al correo electrónico: prego@iim.csic.es

VIGO, DICIEMBRE DE 2018

CAPÍTULO 1

El descubrimiento: érase una vez Ytterby, el pueblecito de los cuatro elementos químicos

> “Uno de los logros más brillantes que la química experimental haya realizado jamás”.
>
> George de Hevesy (1885-1966),
>
> premio Nobel de Química en 1943

La historia de las tierras raras comienza en Resarö, una de las muchas islas del municipio de Vaxholm, donde se asienta el pequeño pueblo sueco de Ytterby, situado por carretera a 30 kilómetros de Estocolmo. Esa localidad pasaría desapercibida para la ciencia, y para el resto del mundo, si no fuese por una cantera y mina donde a finales del siglo XVIII se extrajo un mineral oscuro. De este mineral se aislaron por primera vez cuatro tierras raras (itrio, terbio, erbio e iterbio)[1] que recibieron nombres relacionados con Ytterby, lo que es un caso único en la química. En 1933 la mina se cerró. Los árboles y las malas hierbas han crecido desde entonces. Tenía dos entradas, una vertical, ahora tapada con arena y hormigón, y otra horizontal, practicable pero cerrada con una pesada puerta de acero. Realmente poco hay que ver. Hoy en día se reconoce el lugar porque en la boca de la mina la Sociedad Americana de los Metales ha colocado una placa conmemorativa.

Una pequeña cantera comenzó a explotarse en Ytterby durante el siglo XVI para la extracción de cuarzo, el cual se utilizaba en las cercanas fundiciones de la provincia de Uppland. Precursores en metalurgia, esos talleres eran renombrados en toda Europa. A finales del siglo XVIII se abrió una mina a fin de extraer feldespato para la industria cerámica y del vidrio. El feldespato era un mineral muy buscado para la elaboración de porcelana china en Europa; en Suecia se empleaba principalmente en fabricar estufas para calentar los hogares ya que los suecos las preferían de porcelana en vez de hierro. Un joven teniente del ejército sueco, Karl Arrhenius, estando acantonado su regimiento cerca de Ytterby, visitó la mina en 1787 y entre la ganga le llamó la atención un extraño trozo de roca negra, que parecía carbón. En ese momento se inició la cadena de acontecimientos que llevaron al descubrimiento de la primera tierra rara. Ha existido

controversia sobre el año del hallazgo, si 1787 o 1788. La solución del dilema es simple: ocurrió en verano de 1787 pero no fue publicado por Arrhenius hasta el año siguiente.

Aunque el descubrimiento fue un hecho casual, había que tener conocimientos para apercibirse. Arrhenius había estudiado química en la Casa Real de la Moneda, donde aprendió las características de la pólvora como oficial de artillería y en sus laboratorios le surgió un gran interés por los minerales. Arrhenius sabía que esa roca era demasiado pesada para ser carbón y pensó que podía corresponder a un mineral desconocido de wolframio, elemento descubierto cuatro años antes en la wolframita por dos hermanos, Juan y Fausto Delhuyar[2], ambos químicos y mineralogistas.

Carl Scheele, químico sueco, sospechaba que un mineral, llamado posteriormente scheelita en su honor, contenía un nuevo metal, pero no culminó su investigación. En el laboratorio de Scheele hizo una estancia Juan Delhuyar, pensionado por el Gobierno español, pues Suecia estaba en la vanguardia de la química y la metalurgia. A su regreso a España separaría en 1783, con la ayuda de su hermano Fausto, un nuevo metal calentando su óxido con carbón. Ambos hermanos no se pusieron de acuerdo para nombrar al nuevo metal. Fausto lo llamó “wolframio” basándose en la denominación *wolf rahm* que los mineros medievales sajones le daban y que traducido del alemán es ‘baba de lobo’. Los supersticiosos mineros creían que el diablo bajo la forma de un lobo habitaba las profundidades de las minas corroyendo la casiterita con sus babas. Era un mineral devorador del estaño que favorecía la formación de escoria y bajaba el rendimiento minero. Juan prefirió el nombre de tungsteno, de *tung sten* que en sueco significa ‘piedra pesada’. Por ello, al peculiar mineral negro pesado de Ytterby Arrhenius lo llamó tungsteno de Ytterby en honor al lugar de hallazgo, y envió muestras para su análisis a Bengt Geijer, que trabajaba en el laboratorio de la Casa Real de la Moneda en Estocolmo. Geijer publicó en 1788 la primera descripción del mineral, ahora renombrado como iterbita, en la revista científica alemana *Crells Chemische Annalen*, de la que era subscriptor. En su informe, Geijer asumía que el mineral contenía un elemento recientemente descubierto, bien wolframio, bien bario. El nombre de bario proviene de su óxido, la barita, por la palabra griega *barys*,

que significa ‘pesado’.

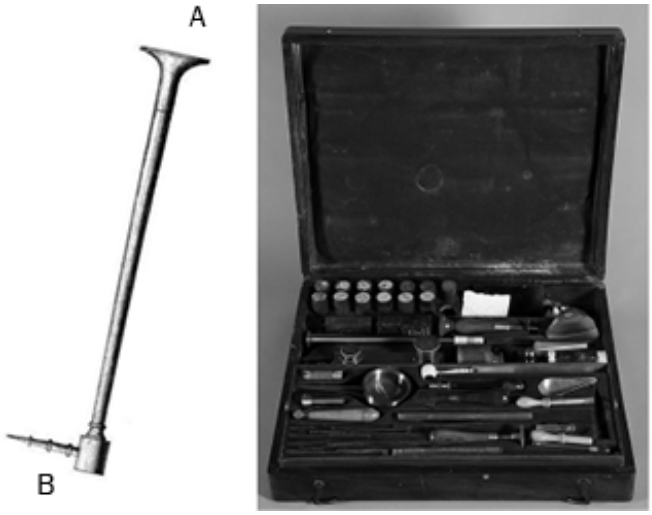
Arrhenius había mandado otra muestra a su amigo sueco Johan Gadolin. Este experto mineralogista era profesor de Química en la Academia Real de Åbo, ciudad costera finlandesa situada a 265 kilómetros al noreste de Estocolmo. Finlandia formaba parte de Suecia desde finales del siglo XII. Transcurrieron siete años antes de que la muestra de iterbita fuese analizada. Diversos motivos influyeron en el retraso: habían fallecido los importantes químicos analíticos suecos Torbern Bergman y Scheele; Gadolin estaba fuera de Suecia haciendo un largo viaje de estudios por el centro y oeste de Europa, donde visitó universidades y minas; Arrhenius también había partido hacia el extranjero reuniéndose en París con el químico francés Antoine Lavoisier para, a su regreso a Suecia, convertirse en un ardiente defensor de las nuevas ideas que promovía este último.

La gran revolución de la química se puso en marcha a finales del siglo XVIII. La alquimia era un caos de nombres de diferentes sustancias. Cuando Denis Diderot le encargó a Louis Guyton que redactara el capítulo de la *Enciclopedia* francesa dedicado a la química, Guyton trató de reducir los nombres usados por la alquimia. Trabajando en equipo con Lavoisier, Claude Bertholet y Antoine de Fourcroy editaron en 1797 el libro titulado *Método de nomenclatura química*. En él, partiendo de la definición de elemento hecha por Boyle, pusieron orden en las sustancias simples y compuestas conocidas por entonces con la propuesta sistemática de nombrarlas según los elementos que las constituían. Dividieron las sustancias simples en cinco clases. La tercera clase estaba formada por metales obtenibles a partir de sus cales, esto es, compuestos del metal con el oxígeno. Entre ellos estaba, por ejemplo, el cobre, primer metal aislado (hace unos 8.000 años) por la humanidad. Frente a esos metales reducibles al fuego con carbón, existía una cuarta clase que comprendía sustancias compuestas cuyos metales no podían separarse de sus óxidos usando las capacidades tecnológicas del siglo XVIII. A esta clase pertenecían tierras alcalinas como la barita o la cal. En 1787 solo podía adivinarse que esas “tierras”, nombre arcaico caído actualmente en desuso dentro de la química, eran óxidos de elementos desconocidos.

Gadolin comenzó a investigar la muestra de iterbita en 1792. Era un hábil

analítico formado en el laboratorio de Bergman en la histórica universidad sueca de Uppsala. Gadolin realizó experimentos por vía húmeda con ácidos para disolver la iterbita y también por vía seca mediante el ensayo por soplete para identificar minerales. Esta simple herramienta (figura 1) era un laboratorio de bolsillo; permitía dirigir un chorro de aire a través de las diferentes zonas de una llama y obtener una elevada temperatura capaz de oxidar o reducir una muestra de mineral situada en su camino. Así, el color de la llama puede ir cambiando a medida que se vaporizan diferentes metales, lo que ayuda a su identificación. El soplete era un instrumento indispensable sobre el cual Johan Gahn, asistente de Bergman, publicó un manual, *Treatise on the Blowpipe*, que se consideró muy útil para la química práctica y fue reimpreso varias veces en los libros de texto sobre química de su época. Hoy en día olvidado, ese instrumento, del que ningún químico sueco respetable prescindió, fue conocido en su tiempo como el "estetoscopio del químico".

FIGURA 1
Soplete (*blowpipe*) de bronce utilizado por Gahn para ensayos sobre minerales y equipo de campo para análisis con soplete en 1870.



A: BOQUILLA ABOCINADA DE MADERA O MARFIL PARA SOPLAR MINIMIZANDO LA FATIGA; B: SALIDA DEL AIRE HACIA LA LLAMA DONDE SE COLOCAN PUNTAS DE PLATINO FÁCILES DE LIMPIAR EN CALIENTE. LA DISTANCIA ENTRE A Y B SE ESTABLECÍA PARA QUE EL QUÍMICO VIESE ENFOCADA LA LLAMA.
FUENTE: SCIENCE HISTORY INSTITUTE, CC BY-SA 3.0.

Gadolin llegó a la conclusión de que la iterbita contenía un 31% de sílica,

19% de alúmina, 12% de óxido de hierro y un 38% de una tierra desconocida a la que llamó itria e itrio al nuevo elemento, el cual no pudo separar del oxígeno con el método convencional de calentar la itria con carbón. A pesar de no poder aislar el itrio, dadas las limitaciones de la tecnología existente en esa época, obtener el óxido se admitía como suficiente para señalar el descubrimiento de un nuevo elemento, puesto que las tierras eran óxidos de elementos tal y como había escrito Lavoisier: “No podemos asegurar que lo que ahora consideramos sustancias simples lo sean de hecho, solo podemos decir que tal sustancia es el límite actual que el análisis químico ha alcanzado y no se pueden subdividir más en el estado de conocimiento. Podemos suponer que las tierras dejarán pronto de ser consideradas sustancias simples”[3]. Habría que esperar a 1828 para que el químico alemán Friedrich Wöhler aislara itrio por primera vez calentando su cloruro con potasio metal.

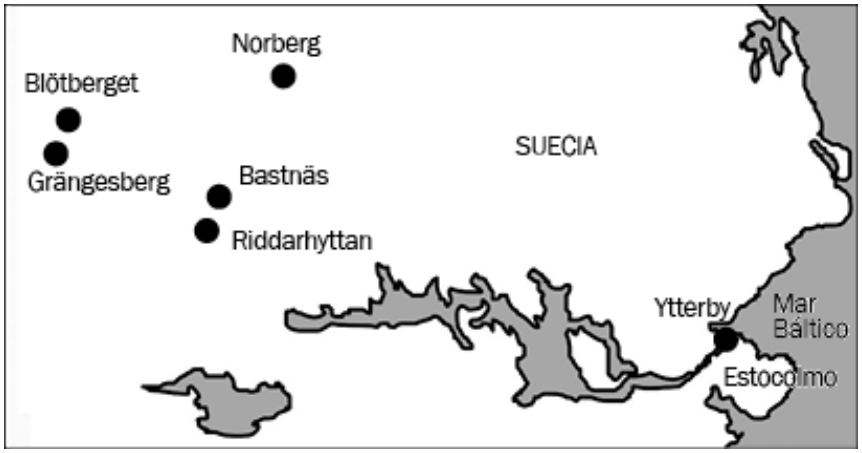
La iterbita era un silicato de itrio, hierro y berilio. Gadolin había interpretado el berilio, que Nicolas Vauquelin descubriría en París cuatro años más tarde, como aluminio, ya que ambos reaccionaban de una manera parecida. Dos años después de haber iniciado el estudio sobre la iterbita, Gadolin publicó en 1794 los resultados en las Actas de la Real Academia Sueca de Ciencias con un informe de 19 páginas, “Investigación de una piedra negra pesada de la cantera de Ytterby”, donde describe con detalle los experimentos realizados para el descubrimiento de la itria y, consiguientemente, del itrio. La primera confirmación de su hallazgo llegaría tres años después. Anders Ekeberg, en la Universidad de Uppsala, ratificó la identificación tras analizar una muestra de iterbita con inclusiones de feldespato. Los resultados aumentaron el porcentaje de itrio al 48% y corroboraron las propiedades físicas y químicas señaladas por Gadolin. Posteriormente, el analista alemán Martin Klaproth y el francés Vauquelin publicaron sus resultados sobre el itrio y sugirieron que el mineral debería llamarse “gadolinita” en honor a Gadolin, nombre final que recibió la rara “piedra negra de Ytterby”.

La piedra pesada de Bastnäs

A mediados del siglo XVIII otro mineral denso había llamado la atención

de los mineralogistas suecos. No provenía de la zona de Ytterby, sino de la región minera de Bergslagen (figura 2) donde se extraía hierro y cobre desde el año 1692. Esa región de lagos y bosques rica en minerales se halla en el centro-sur de Suecia, a 180 kilómetros por carretera de Estocolmo. El químico Axel Cronstedt, asociado a la Oficina Sueca de Minas, era el director de la East & West Bergslagen cuando en 1751 encontró una piedra pesada de color marrón rojizo. Hizo referencia a ella en un artículo publicado en las Actas de la Academia Sueca de Ciencias que trataba sobre sus experimentos con nuevos tipos de minerales de hierro. Cronstedt menciona un mineral con una densidad inusualmente alta presente en las minas de Bastnäs que llamó “tungsteno de Bastnäs”, es decir, la “piedra pesada” de Bastnäs. Una segunda tierra rara estaba en camino de ser encontrada. Cronstedt había descubierto el níquel y se le considera el fundador de la mineralogía química por la utilización de la química como base para la clasificación de los minerales. Creía que tenía poco sentido confiar en la apariencia de los minerales; la verdadera comprensión solo podía provenir de un análisis químico detallado. Con esa finalidad utilizaba sistemáticamente el soplete para clasificar los minerales según su comportamiento a la llama. A pesar de ello, Cronstedt consideró que el “tungsteno de Bastnäs”, al igual que hizo Geijer con el itrio, era solamente un mineral de wolframio, pues sus minerales se caracterizaban por una gran densidad.

FIGURA 2
Zonas de yacimientos de tierras raras en la región sueca de Bergslagen.



Fuente: Basado en Goodenough *et al.* (2016).

Wilhelm Hisinger, hijo del propietario de la mina de Bastnäs, sería el protagonista de esta historia. A los 15 años, en 1781, envió a Scheele una muestra de dicho mineral con el deseo de que lo analizara. Scheele, basándose en la densidad y dureza, lo consideró un mineral de wolframio y no prosiguió con su investigación. Pocos años después, Hisinger fue a trabajar con el joven Jacob Berzelius, quien se había graduado como médico por la Universidad de Uppsala en 1802; no obstante, su pasión era la química y defendía las teorías de Lavoisier en Suecia. Metódico en el laboratorio, Berzelius es un personaje clave, junto con Lavoisier, en el gran avance de la química; entre otras aportaciones, inventaría los símbolos químicos y prepararía la primera lista de pesos atómicos[4] de elementos.

Hisinger convenció a Berzelius para volver a analizar el "tungsteno de Bastnäs" esperando encontrar itria, la nueva tierra revelada por Gadolin seis años antes; sin embargo, en vez de itria aislaron una tierra muy parecida reconociendo que era diferente. En 1803 separaron un nuevo elemento como óxido, esto es, una nueva tierra. Al mineral lo denominaron "cerita" y al elemento "cerio". Eligieron ese nombre por el recién descubierto satélite de Saturno, Ceres, siguiendo la moda astronómica iniciada a finales del siglo anterior con la uranita. Berzelius creyó que esa tierra contenía también otro nuevo metal proponiendo para él el nombre de gahnio, en honor del profesor Gahn, pero resultó ser óxido de zinc.

El interés por nuevos elementos crecía y el cerio iba a ser identificado en Berlín por Klaproth, gran propagador de las teorías de Lavoisier en Alemania y descubridor del uranio y circonio como óxidos. Ajeno a la labor de los químicos suecos, Klaproth había analizado el "tungsteno de Bastnäs" y llegado a idéntica conclusión ese mismo año. El mineral contenía un nuevo elemento a cuya tierra llamó *terre ochroite* por su color ocre.

El descubrimiento sería para quien lo publicara primero. Hisinger y Berzelius, para asegurarse una rápida publicación de su hallazgo, enviaron en 1804 un manuscrito a Adolph Gehlen, editor de la revista científica alemana *Neues Allgemeines Journal der Chemie*. Mientras, a fin de tener la prioridad, imprimieron en sueco 50 copias de un panfleto de 24 páginas,

rareza ambicionada hoy en día por los coleccionistas. Klaproth también remitió sus resultados al mismo editor, en cuya revista aparecieron publicados en el mismo número que el artículo de Hisinger y Berzelius. Se desconoce cuál de los dos manuscritos recibió antes Gehlen, pero concedió el mérito del descubrimiento a los científicos suecos y, en consecuencia, el nombre de cerio debía prevalecer. Bajo el punto de vista científico se admite en la actualidad que los trabajos se realizaron simultáneamente de modo independiente y se consideran como codescubridores del cerio a los tres.

Al igual que con el itrio, lo que se había aislado químicamente era el óxido de cerio, la ceria, y los intentos realizados para separar el metal en estado puro por Gahn en Suecia y Louis Vauquelin en Francia fueron inútiles. Finalmente, en 1875, el químico norteamericano Thomas Norton, que cursaba su doctorado en la universidad alemana de Heidelberg, logró separar el cerio metal pasando una corriente eléctrica a través de cloruro de cerio fundido. El experimento se publicó ese mismo año en *Poggendorff' Annalen der Physik und Chemie*, la revista científica más importante de Europa en aquella época.

Lo que escondían las piedras pesadas de Ytterby y Bastnäs

En la localidad de Solna, cerca de Estocolmo, se encuentra actualmente el Karolinska Institutet, la única universidad sueca de Medicina. En 1906 se llamaba Real Instituto Carolino de Estocolmo, en honor del rey Carlos XIII. A su cargo corría la adjudicación del Premio Nobel para la Sección de Fisiología y Medicina cuando le fue concedido a nuestro compatriota Santiago Ramón y Cajal, conjuntamente con el italiano Camilo Golgi.

Esa institución había sido creada en 1810 como centro de formación para cirujanos del ejército sueco tras la guerra con Rusia, que cambiaría el destino de Finlandia y entronaría en Suecia la casa real de Bernadotte. El cambio tuvo una influencia relevante en la historia de las tierras raras ya que Berzelius fue uno de los fundadores y profesor de Química y Farmacia en el Real Instituto Carolino. Así como Hisinger había convencido a Berzelius para tratar de encontrar itrio en el "tungsteno de Bastnäs", llegando a descubrir el cerio, Berzelius convenció a Carl Mosander para

que investigase los minerales gadolinita y cerita por si se pudiesen encontrar nuevos elementos. Mosander se había graduado en Medicina en dicho instituto y en 1832 sucedió a su profesor Berzelius, que solo tenía 53 años pero generosamente se retiró en parte como regalo de boda para Mosander.

Mosander llevaba una vida muy ocupada. Sus clases de Química también las impartía en el Instituto Farmacéutico, para el cual inspeccionaba anualmente todas las farmacias de Suecia. Además, entre otras actividades, organizaba las colecciones de minerales en la Academia de Ciencias y en el Museo Estatal de Historia Natural de Estocolmo. Por suerte para él, cuando empezó a estudiar atentamente las tierras raras, el itrio y el cerio atraían muy poco la atención de los científicos y, sin agobios, pudo descubrir, en 1839, el lantano. Había calentado nitrato de cerio, el cual se descompuso en su óxido que, a continuación, atacó con ácido nítrico diluido. Mosander esperaba que no se disolviese, pero cuando separó el sólido insoluble mediante filtración y evaporó el líquido filtrado, obtuvo unos cristales.

Mosander comentó el descubrimiento con Berzelius y este le sugirió el nombre de “lantano”, cuya tierra es la lantana. Proviene del griego *lanthanein* que significa ‘estoy oculto’. No comunicó su hallazgo inmediatamente porque, como explicaría posteriormente, el proceso no terminaba aquí. Tras dos años de trabajo en el laboratorio había logrado separar de la lantana una nueva tierra rara que llamó “didimia”, del griego *didymos*, ‘gemelo’, por su sorprendente parecido con el lantano y por su descubrimiento conjunto. También pudo influir en la elección de didimio por Mosander, que era padre de cuatro hijos, ¡dos pares de gemelos! Algunos colegas quisieron que cambiase el nombre, pues *dydim* sonaba como una canción infantil alemana. Él mantuvo su elección y la justificó diciendo que no existía ningún elemento que comenzase con la letra “D”, lo cual era conveniente para su símbolo. Hubo que esperar 44 años para ello: el disprosio, con símbolo Dy, y más de un siglo para el dubnio, Db. Curiosamente todos los lantánidos tienen dos letras en sus símbolos, siguiendo la nomenclatura de dos letras de Berzelius para los elementos, a pesar de que no hay ninguno representado por un solo símbolo, sea D, E, G, L o T.

Ese mismo año de 1839 Axel Erdmann, estudiante en el Real Instituto Carolino, que llegaría a ser el fundador del Sveriges geologiska undersökning (Inspección geológica sueca), encontró lantano en un mineral desconocido recogido en la pequeña isla noruega de Låven. En reconocimiento a Mosander, Erdmann llamó “mosandrita” a ese mineral. Ante una comunidad científica expectante, Mosander comunicó con todo detalle su descubrimiento del lantano y didimio en 1842 durante la 3ª reunión de la Asociación de Naturalistas Escandinavos, que tuvo lugar en Estocolmo.

En esas fechas, Mosander ya había desplazado su atención hacia la itria, apasionado con los resultados obtenidos con la ceria. Al investigar más a fondo esa tierra encontró que contenía otros tres diferentes óxidos. Mantuvo el nombre de itria para uno de ellos, el óxido blanco, y llamó erbia al de color amarillo y terbia al rosa. Esta novedad se anunciaría, en 1843, en Cork durante la 13ª reunión de la Asociación Británica para el avance de la Ciencia. Sería su cuñado, mayor en los Dragones Irlandeses destinado en Cork, quien leería el artículo de Mosander: “Acerca de los nuevos metales, lantano y didimio, los cuales están asociados con el cerio; y sobre el erbio y terbio, nuevos metales asociados con el itrio”. Habían nacido dentro de las tierras raras las familias del itrio y del cerio. Los nuevos elementos erbio y terbio deben su nombre, cómo no, al pueblecito de Ytterby. En 1860 el químico sueco Nils Berlin, de la Universidad de Lund, y su colega el suizo Marc Delafontaine habían intentado verificar el hallazgo de Mosander. Berlin puso en duda la existencia del amarillo óxido de erbio descubierto por Mosander y traspasó el nombre de erbio al rosado óxido de terbio, pero, para mayor confusión, Delafontaine mantuvo la denominación original. Los nombres intercambiados fueron los que perduraron.

Llegados a este punto, dada la complejidad de las tierras raras, surge una duda en cuanto a si Gadolin consiguió realmente separar el óxido de itrio entre la mezcla de los tres citados óxidos. Gadolin había formado una colección de minerales que se guardaban en la Universidad de Åbo. La derrota de los ejércitos suecos por los rusos en 1808-1809 alteró el destino político de Finlandia, que pasó a ser el territorio ruso del Gran Ducado de Finlandia hasta su independencia en 1917. La localidad de Åbo cambió su

nombre sueco al finlandés de Turku. Siguió siendo la ciudad más poblada de ese territorio, pero perdió la capitalidad, que pasó a Helsinki; no obstante, mantuvo su Real Academia, universidad creada por la reina Cristina de Suecia. Turku sufrió en 1827 el mayor incendio urbano acaecido en Escandinavia; tres cuartas partes de la ciudad quedaron reducidas a cenizas. Entre las pérdidas hubo que contar la universidad con la colección de minerales de Gadolin. Al año siguiente, la Academia Imperial de Turku fue trasladada a Helsinki. La duda sobre si lo que obtuvo Gadolin fue una muestra contaminada de itria no se ha podido resolver. De ser así, una mezcla de tierras raras, el año de descubrimiento del itrio no sería la fecha actualmente reconocida de 1794. Mosander demostró que la iterbita estaba formada por tres óxidos de metales, no solo uno como Gadolin había propuesto. Consecuentemente debería admitirse el año de 1843, cuando Mosander aisló un itrio relativamente puro, como la fecha oficial del descubrimiento. Por eso a Mosander se le considera como el auténtico descubridor de las tierras raras.

La naciente espectroscopía viene al rescate de las tierras raras

Después de este acontecimiento, la lista de tierras raras conocidas permaneció invariable durante 35 años (1843-1878). Era el momento de la química orgánica, que durante esos años creció en importancia y se llevó la principal atención de los químicos. La llegada del análisis espectral en 1859 rompería esa dinámica y recuperaría el interés hacia las tierras raras. Debido a ese estancamiento, cuando Dmitri Mendeleiev presentó su primera tabla periódica en 1869 esta solamente contenía el cerio, didimio, erbio, itrio, lantano y terbio. Habría que esperar al último cuarto de siglo para que los químicos consiguiesen aislar otras nueve tierras raras. La ayuda recibida por el progreso del método químico analítico en el primer cuarto del siglo XIX se repetiría esta vez gracias al desarrollo de una nueva técnica analítica de la mano del alemán Joseph von Fraunhofer. El análisis espectral iniciaba su fructífero camino.

Fraunhofer, tras quedar huérfano a los 11 años, empezó a trabajar de aprendiz en el taller de un cristalero. Poco después acudiría como estudiante al Instituto de Óptica de la localidad alemana de Benediktbeuern, donde en

1814 inventó el espectroscopio con el que investigó el espectro solar. El análisis espectral inmediatamente adquirió la fama de ser un medio poderoso para la investigación que permitía detectar cantidades muy pequeñas de algunos elementos. No obstante, era necesario trabajar con grandes precauciones en cuanto a la pureza de las muestras y las llamas empleadas.

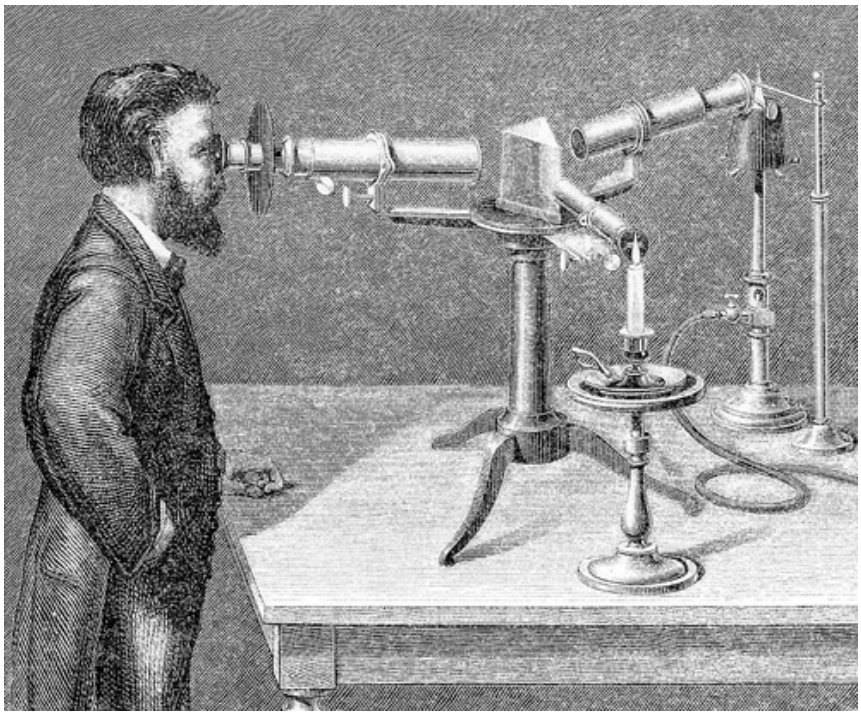
El químico Robert Bunsen había diseñado en 1855 un mechero (figura 3) que se basaba en mezclar el aire con el gas un poco antes de la combustión. Bunsen transmitió esa idea al mecánico de la Universidad de Heidelberg, Peter Desdega, quien lo construyó. El nuevo mechero tenía las ventajas de que era muy eficiente energéticamente, casi no producía hollín y se podía variar la forma de la llama regulando la entrada de aire. La zona interna de la llama era azul cuando pasaba poco aire y se tornaba verdosa según se abría el paso de aire; totalmente abierta generaba una llama más caliente, corta y menos luminosa. El mechero sirvió para que Bunsen, en colaboración con su colega Gustav Kirchhoff (figura 4), solucionara el problema existente con las deficientes llamas anteriores y construyeran en 1860 un espectroscopio. En él, tras calentar una sustancia bajo la llama del mechero Bunsen, se examinaba la imagen de la luz descompuesta por un prisma de cristal donde aparecía un juego de líneas espectrales de varios colores, dispuestas en distintas posiciones. Si el espectro de una sustancia contenía líneas espectrales desconocidas, era lógico suponer que en la sustancia había un nuevo elemento. En caso contrario servía para confirmar la presencia de un elemento conocido, pues a cada uno le corresponde su propio espectro. En la práctica no era tan sencillo; para aplicar la espectroscopía, la pureza de las muestras era una necesidad crítica en el caso de las tierras raras para evitar errores.

FIGURA 3
Clásico mechero Bunsen.

Fuente: Elaboración propia.

El método del análisis espectral fue recibido con fervor por William Crookes, uno de los químicos más importantes de su siglo. Convencido de la utilidad de esa herramienta, identificó al talio e investigó los espectros de las tierras raras, caracterizando los de itrio y samario en la década de 1880.

Figura 4
El profesor Kirchhoff utilizando el espectroscopio, ca. 1860. En la llama del mechero Bunsen se coloca la muestra y el haz luminoso atraviesa el prisma refractándose; en el objetivo el observador puede estudiar el espectro. En un tercer anteojo se coloca una escala micrométrica alumbrada por una vela.



Fuente: A. Guillemin (1879): *The forces of nature: a popular introduction to the study of physical phenomena*. Emilio Segre Visual Archives/American Institute of Physics/Science Photo Library.

La búsqueda se sigue ahogando en un mar de errores

El análisis espectral, que tan buen resultado había producido en el descubrimiento de nuevos elementos, llevó el avance de las tierras raras a más errores que resultados fiables. Antes de obtener el espectro era necesario que no hubiese interferencias, que eran frecuentes dado lo complicado que era disociar entre sí las tierras raras y establecer un proceso de separación reproducible. Ello se hacía todavía más complejo ya que las tierras raras no solo eran muy parecidas en sus propiedades químicas, sino también en sus espectros. Cuando los químicos dominaron el método espectroscópico pudieron empezar a poner un poco de luz sobre las tierras raras. De esta manera, en 1878, el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac, que trabajaba en la Universidad de Ginebra, demostró que de la erbia se podían separar dos tierras raras. En el laboratorio, Marignac calcinó nitrato de erbio hasta su descomposición, extrajo el residuo con agua y obtuvo dos óxidos, uno que correspondía al conocido erbio y otro blanco que asignó al desconocido iterbio, lo que sumaba un cuarto nombre en reconocimiento al pueblecito de Ytterby. Hubo que esperar hasta 1953 para obtener el iterbio metal. Lo consiguieron Adrian Daane, David Dennison y

Frank Spedding en el laboratorio de Ames (Iowa, EE UU). Fue entonces cuando se midieron las propiedades físicas y químicas del iterbio puro.

La cuestión parecía resuelta, pero al año siguiente el químico sueco de la Universidad de Uppsala, Lars Nilson, procesando una gran cantidad de euxenita, determinó que la erbia era una mezcla que contenía escandio. Para el nuevo elemento explicaba su apelativo diciendo "propongo el nombre de escandio, que recordará su presencia en la gadolinita o en la euxenita, minerales que no se han encontrado más que en la península escandinava"[5].

Ni siquiera el erbio quedó exento de dudas. En 1879 un colega universitario de Nilson, el polifacético Teodor Cleve, químico, biólogo, mineralogista y oceanógrafo, logró separar tres tierras diferentes al inspeccionar una muestra de óxido de erbio. Una de ellas era la propia erbia; esta vez se aisló en estado puro, por lo que es el año de 1879, y no el considerado tradicionalmente de 1843, la fecha real de su descubrimiento. Cleve halló en las impurezas una sustancia de color marrón y otra gris que denominó óxidos de holmio y tulio. Sobre el tulio Cleve escribió: "Por el radical del óxido situado entre iterbia y erbia, que se caracteriza por la banda *x* en la parte roja del espectro, propongo el nombre de tulio, derivado de Tule, el nombre más antiguo de Escandinavia"[6].

El mar de errores llegó a su culmen con la publicación de un artículo firmado por Nilson y su colega Gerhard Krüss con el disparatado anuncio del descubrimiento de 23 nuevos elementos de las tierras raras. La abundante cosecha pareció improbable a los demás científicos, que no lo tomaron en serio. Por aquel entonces, la forma de considerar una sustancia como un nuevo elemento se basaba en características perceptibles que lo diferenciaran de otros conocidos: método de separación, color, forma cristalina y reacciones químicas. Marignac aportaría un nuevo criterio: el peso atómico de John Dalton, y determinó pesos atómicos con mucha exactitud, incluyendo los de lantano y cerio.

Las tierras raras dejan de ser raras

Las tierras raras se denominaron precisamente "raras" por ser muy escasos los minerales que las contenían y, además, todos ellos había que buscarlos en Escandinavia. Esta situación limitaba mucho su estudio ya que la

gadolinita, junto con la cerita, eran las únicas fuentes de tierras raras y los científicos solo disponían de pequeñas cantidades de muestras para su estudio. Esta limitación terminaría en 1879 con el hallazgo de yacimientos de samarskita en Estados Unidos. La samarskita fue descubierta en Miass, situado en las montañas de Il'menskeye, al sur de los Urales. El coronel e ingeniero de minas ruso Vasilii Samarski-Bykhovets facilitó el acceso a muestras de los Urales al mineralogista alemán Gustav Rose. En 1839, Rose describió entre el conjunto de ellas un nuevo mineral denso, negro y brillante similar a la iterbita y lo llamó "uranotantalo" por su composición. En 1847, el químico Heinrich Rose, hermano y colega de Gustav en la Universidad de Berlín, averiguó que el componente principal del mineral era el niobio y sugirió, para evitar la confusión, cambiar el nombre del mineral. El elegido fue samarskita en reconocimiento al papel de Samarsky. La samarskita terminó con la carestía de tierras raras en los laboratorios químicos. Las tierras raras mantendrían su nombre pero a partir de entonces dejaron de ser raras. La disponibilidad de samarskita impulsó el estudio de las tierras raras a científicos de diferentes países. Se avecinaban dos años de trepidantes acontecimientos.

La gadolinita había sido examinada espectroscópicamente por el químico suizo Jacques Soret, quien sugirió en 1878 que, aparte de itria, erbia y terbia, debería de existir una cuarta tierra rara a la que llamó de manera provisional tierra-X. En estos momentos entra en la escena de las tierras raras la primera investigación fuera de Europa. El norteamericano Lawrence Smith, que trabajaba en la Universidad de Louisville con samarskita recogida en Carolina del Norte, anunció, en julio de 1878, el descubrimiento del mosandrio, en consideración hacia Mosander. Tres meses después Delafontaine afirmó que la mosandra (óxido de mosandrio) era idéntica a la terbia. Ese mismo mes de octubre Delafontaine, trabajando en Chicago con gadolinita, observó las mismas líneas que en el espectro de la tierra-X y anunció que había encontrado una nueva tierra, el óxido de filipio, en recuerdo a su benefactor, el químico suizo Philippe Plantamour. Sin embargo, dudó de sus resultados pensando que podían deberse a impurezas y ese nombre no prosperó. Aquí terminaron sus investigaciones pues el gran incendio de Chicago destruyó su laboratorio. Delafontaine

escribió: “Mis trabajos sobre los metales de la gadolinita me habían conducido anteriormente a una conclusión parecida, que la destrucción de mi laboratorio en el incendio de Chicago [8-10 de octubre de 1871] jamás me ha permitido salir de la duda”[7].

La abundancia de muestras creaba confusión. Un año después del falso anuncio del mosandrio, Smith siguió insistiendo y reclamó en el *American Chemical Journal* el descubrimiento de dos nuevos elementos, *columbium* y *rogerium*. En 1880 Soret aceptó la propuesta de Cleve para denominar holmio al elemento presente en la tierra-X por holmia, el nombre latino de Estocolmo, ya que los minerales con itrio que lo contenían se encontraron en esta región. El crédito del descubrimiento del holmio fue otorgado a los tres, Cleve, Soret y Delafontaine. No obstante, análisis recientes indican que las líneas espectrales del holmio y filipio coinciden en la región del visible. En consecuencia, se podría considerar a Delafontaine como el primer descubridor de ese elemento. En 1911 el químico sueco Otto Holmberg logró aislar el metal en estado puro.

Se desenmascaran los falsos elementos de las tierras raras

Cuando Delafontaine descartó la existencia del mosandrio, anunció el hallazgo de dos líneas espectrales nuevas en la didimia, que aisló de la samarskita. Como por entonces una nueva línea en el espectro se entendía como un nuevo elemento, denominó a este “decipio”, del latín *decipiens*, que significa ‘engañoso’. Ninguno de los nombres, filipio y decipio, que dio a los nuevos elementos ha sobrevivido. Tal vez fuera una jugada del destino o del “engañoso” decipio; haciendo valer su significado, el decipio había engañado a su descubridor Delafontaine.

La riqueza en tierras raras del mineral samarskita no había terminado. Un año después (1879), Lecoq, al analizar la samarskita, encontró dos líneas espectrales azules diferentes a las del decipio. Era la nueva tierra samaria que contenía al elemento samario. El hasta entonces desconocido Samarski podría haber sido el primero en dar nombre a un elemento químico, pero la denominación provenía del mineral, la samarskita. Marignac confirmó el trabajo de Lecoq y anunció en abril de 1880 que había separado dos nuevas tierras de la samarskita. Las denominó provisionalmente Yα e Yβ. A esta

última, Soret la identificaría en agosto de 1880 como samaria, por su espectro.

La samaria, como se observó posteriormente, también contenía otras tierras raras aún por descubrir. El continuo aparecer y desaparecer de nuevas tierras raras alcanzó la existencia del didimio. En 1885, Carl Auer von Welsbach, doctorado en Química en la Universidad de Heidelberg bajo la dirección de Bunsen, comunicó en la sesión de la Academia de Ciencias de Viena que había logrado dividir a la didimia en dos nuevas tierras. Una era el verde óxido de praseodidimio, del griego *prasios*, que significa 'verde claro', y *didymos*, 'gemelo'; al otro lo denominó" óxido de neodidimio", 'gemelo nuevo' (*neos*).

TABLA 1
Elementos de las tierras raras cuyo nombre original fue cambiado o el anuncio de su descubrimiento desmentido posteriormente.

NOMBRE	CONTENIDO	AÑO	AUTOR
Aldebaranium	Iterbio	1907	Auer
Bunsenium	Praseodimio	1882	Brauner
Cassiopeium	Lutecio	1907	Auer
Celtium		1907	Urbain
Cyclonium	Prometio	1938	Quill & Pool
Columbium		1879	Smith
Decipium		1878	Delafontaine
Demonium	Itrio	1894	Rowland
Didymium	Neodimio + preseodimio	1841	Mosander
Florentium	Prometio	1926	Rolla *et al.*
Gahnium		1803	Berzelius
Glaucodymium		1897	Chrustchoff
Illinium	Prometio	1926	Hopkins *et al.*
Ilmenium		1847	Hermann
Mosandrium	Terbio	1878	Smith
Ochroite	Cerio	1803	Klaproth
Philippium	Itrio + terbio	1878	Delafontaine
Prometheum	Prometio	1947	Dubois *et al.*

Rogerium	1879Smith
Russium	1897Chrustchoff

FUENTE: BASADO EN FONTANI *ET AL.* (2015).

Durante ese periodo confuso en la historia de las tierras raras (tabla 1) la samarskita terminaría con la "indudable" identidad del didimio, protagonizando otro hecho sorprendente en la historia de las tierras raras. Después de existir durante 46 años, la tierra didima no quedaría para la química. Mosander falleció en 1858 convencido de la veracidad de su descubrimiento. El didimio había desaparecido, pues su nombre, a diferencia de lo acontecido con otras tierras que lo mantenían tras su separación, fue sustituido por los de los dos gemelos que contenía y que finalmente se llamaron "praseodimio" y "neodimio". A día de hoy el nombre de didimio se aplica para la combinación de ambos.

En cuanto a la tierra provisionalmente llamada Yα, Marignac no se atrevió a anunciar que era un óxido de un nuevo elemento. Sería Lecoq quien lo haría. A partir de la samarskita obtuvo un Yα más puro y lo identificó como un nuevo óxido. Antes de proponer oficialmente un nombre, Lecoq consiguió la conformidad de Marignac para que fuese gadolinia, esto es, óxido de gadolinio en reconocimiento a la labor de Gadolin, iniciador de la historia de las tierras raras. Marignac nunca postuló un nombre, ni siquiera pretendió aparecer como coautor del descubrimiento. No obstante, es justo reconocer a ambos como codescubridores del gadolinio. Se da la curiosidad de que es el único elemento cuyo nombre tiene una raíz hebrea, *gadol* (plural *gedolin*), es decir, 'grande'. Cuando el hijo de un granjero cerca de Turku fue a la escuela necesitó un apellido y como la granja se llamaba Maunula, de *maunu*, 'grande', su familia consideró varios nombres *Magnulin* (latino), *Megalin* (griego), *Isolin* (finés) y *Gadolin* (hebreo), siendo este último el elegido.

Lecoq también sería el descubridor de otra tierra rara. En aquella época, para separar las tierras raras solo se conocían dos procedimientos: la cristalización, basada en la diferencia de solubilidad entre las tierras raras, y la precipitación fraccionada, asentada en su basicidad. Había que repetir numerosas veces el proceso antes de llegar a obtener una tierra

relativamente pura. Seguido ese camino con paciencia, Lecoq estudió el espectro del holmio y encontró unas líneas nuevas que señalaban la existencia de una tierra rara desconocida. Tras un largo y tedioso camino de cristalizaciones, Lecoq separó la impureza. La muestra escondía una nueva tierra rara. Entonces Lecoq propuso llamar al nuevo metal "disprosio", de griego *dysprositos*, 'difícil de obtener', y conservar el nombre de "holmio" para las líneas antiguas de la muestra. Es por ello que el año de 1886 se considera la verdadera fecha del descubrimiento del holmio, ya que anteriormente se había trabajado con una mezcla de dos tierras raras.

En esos años hubo algunas dudas sobre el praseodimio anunciado por Auer. El científico ruso-germano Konstantin von Chrustchoff anunció en 1897 que había separado al didimio en tres elementos: el neodimio de Auer y otros dos a partir del praseodimio. A uno de ellos le mantuvo ese nombre y al otro lo bautizó como "glaucodinio". También anunció otro elemento de las tierras raras: el "rusio", así llamado en honor a su país. Lo basó en un espectro desconocido obtenido a partir de la monacita. El trabajo de Chrustchoff publicado en una revista rusa permaneció desconocido fuera de su nación.

Se completan los grupos del itrio y del cerio

El inicio del siglo XX traería consigo el anuncio de una nueva tierra: el "europio", en recuerdo del continente europeo. En 1892, Lecoq observó una línea espectral desconocida; su compatriota Eugène Demarçay examinó el espectro. Este inusual científico trabajaba de manera independiente en un laboratorio propio en París y su interpretación de los espectros era legendaria, se decía de él que podía leer un espectro "como [un músico] la partitura de una ópera". Demarçay propuso en 1896 que se trataba de un elemento químico aún no conocido. A continuación logró aislarlo con bastante pureza con un proceso de cristalización fraccionada de su invención y finalmente lo identificó por espectroscopía mediante un instrumento especial que construyó para aplicarlo a las tierras raras. En 1901 Demarçay anunció el descubrimiento del europio.

El samario descubierto por Lecoq era una mezcla de samario y europio. Las tierras raras seguían jugando con los científicos y la historia de sus

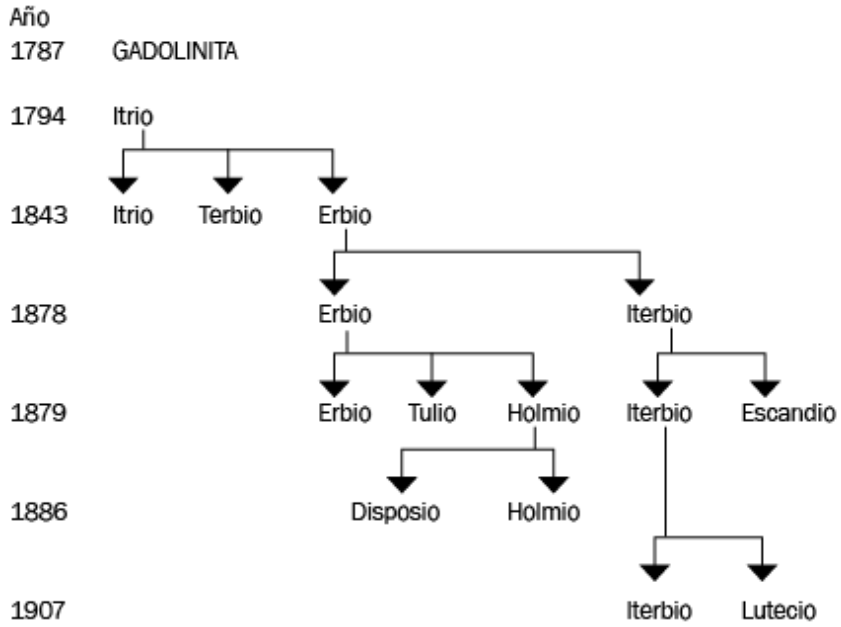
descubrimientos aún no había terminado. Por aquel entonces, el químico francés profesor en la Sorbona George Urbain se dedicó al aislamiento y estudio de las propiedades de las tierras raras, doctorándose en 1899 con la tesis *Investigaciones sobre la separación de tierras raras*. Fruto de su trabajo aparecieron una serie de métodos y reactivos eficaces para separarlas, establecer su espectro, propiedades magnéticas y pesos atómicos. Llegó a obtener terbio, disprosio, holmio, erbio y tulio en estado muy puro después de realizar varias miles de cristalizaciones fraccionadas. También aisló europio y gadolinio, para los cuales determinó sus pesos atómicos correctos. A pesar de ello no había conseguido ningún descubrimiento. En 1907 alcanzó el éxito del descubrimiento de una nueva tierra rara. Había notado que al separar los elementos del grupo del itrio tras cada cristalización fraccionada el peso atómico del nuevo cristal iba en aumento. Tras la trigésima primera cristalización, las líneas del espectro le confirmaron que se trataba de algo nuevo. Estaba trabajando con un equipo espectrofotométrico ajeno. Demarçay había fallecido en 1903 y Pierre Curie había aceptado para su laboratorio el equipo espectrofotométrico de Demarçay. No obstante se lo cedió a Urbain, aduciendo que llevaba largo tiempo investigando las tierras raras y le sacaría más provecho.

La iterbia anunciada por Marignac era una mezcla de lutecia (óxido de lutecio), por el antiguo nombre latino de París, y neo-iterbia. En la Universidad de Viena Auer, a la par que Urbain, también consiguió desdoblar al iterbio pero no mantuvo su nombre y propuso los de “aldebaranio” y “casiopeo”. En la reunión de la Comisión Internacional de Pesos Atómicos de 1906 se dijo que Urbain y Auer habían probado, trabajando de modo independiente, que el iterbio era una mezcla de dos elementos y recomendó los nombres de “lutecio” y “neo-iterbio”. Urbain vio al fin cumplido su deseo de descubrir una tierra rara después de trabajar tanto tiempo con ellas. En 1925 se abandonó la denominación de neo-iterbio por la de iterbio. Al final, el iterbio no siguió el camino del didimio, su nombre se mantuvo tras el desdoblamiento del antiguo iterbio. Sin embargo, fuertes antagonismos nacionales hicieron que se mantuviera en uso la denominación de casiopeo en la literatura alemana hasta su derrota en la Segunda Guerra Mundial. Entonces prevaleció la propuesta francesa

de lutecio.

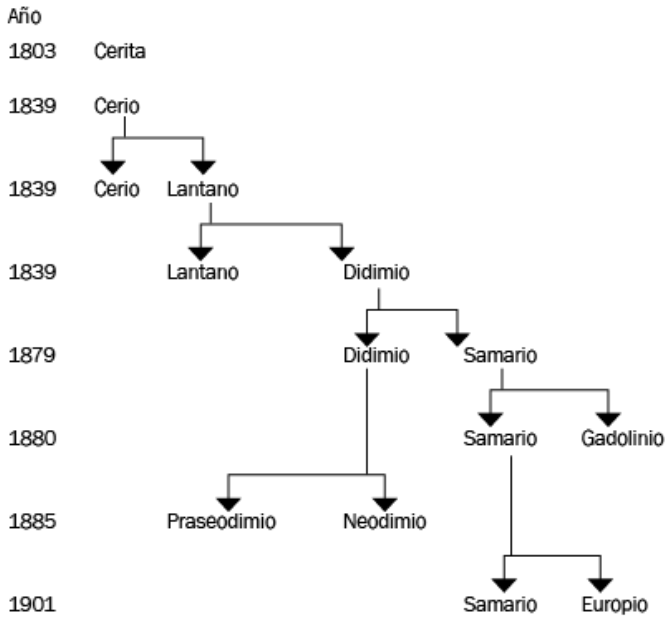
El camino iniciado en Ytterby fue seguido por el desconcierto científico en cuanto al número de tierras raras existentes (tabla 1), hasta ser clausurado por Henry Moseley. Las tierras raras se agruparon en dos series: la ítrica (figura 5) y la cérica (figura 6). Los siete metales del grupo cérico tienen menor peso atómico y usualmente se denominan “tierras raras ligeras”. Por contraposición, a siete de los nueve metales que forman parte del grupo ítrico, escandio e itrio no se incluyen, se conocen con el nombre de “tierras raras pesadas”.

FIGURA 5
Cronología del descubrimiento y camino seguido en la separación de las tierras raras ítricas. En cada paso uno de los elementos aislados mantuvo la denominación original.



FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA.

FIGURA 6
Cronología del descubrimiento y camino seguido en la separación de las tierras raras céricas. En cada paso uno de los elementos aislados mantuvo la denominación original, excepto el didimio.



Fuente: Elaboración propia.

Aquello que en su momento era complicado resulta ahora sencillo de resolver mediante la espectroscopía. Lecoq tenía por afición el análisis espectral que realizaba en su laboratorio particular. Hijo de un comerciante en vinos de la región francesa de Cognac, se dedicó toda su vida a ese negocio que le financiaba su pasión por la química. Llegó a ser una autoridad en su campo y publicar un libro en 1875, *Spectres lumineux*, donde analizaba los espectros de 35 elementos, caracterizando sus líneas. Otro experto era Crookes, que cinco años más tarde consiguió caracterizar los espectros de itrio y samario. Posteriormente, la poliédrica figura del pastor protestante Henry Rowland, físico, químico, astrofísico, ingeniero e inventor, trató de sistematizar la identificación espectroscópica de los elementos de las tierras raras. A fin de alcanzar esa caracterización debía aislar correctamente los elementos y siguió un camino que le condujo a un falso hallazgo. En sus palabras, "a causa del problema causado por él y su presencia universal, propongo el nombre de *demonium*. Su principal línea de espectro está en longitud de onda 4.000,6 [Å]"[8]. La vida del demonio fue breve, era el itrio. No obstante, Rowland obtuvo unos excelentes espectros para los lantánidos, entre otros elementos químicos que también abordó. En 1942 se publicaron las líneas de los elementos de las tierras raras para

resolver sus mezclas y determinar las concentraciones.

Quedaba por conquistar la última de las tierras raras, el elemento 61; su hallazgo tendría lugar después de la Segunda Guerra Mundial en Norteamérica; hasta ese momento el descubrimiento de las tierras raras era una empresa llevada adelante por científicos europeos. El elemento 61, que se conocerá como “prometio”, es extremadamente escaso en la naturaleza, siendo el más raro entre las tierras raras, por lo que merece un tratamiento aparte en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 2

Un sitio en la tabla periódica: el secreto de los diecisiete

> “El gran Poincaré definió la Ciencia como un cementerio de hipótesis; si en él la nuestra está enterrada, me sentiré honrado”.
>
> Giorgio Piccardi (1895-1972), químico-físico
> de la Universidad de Florencia

Las tierras raras y sus elementos han ido descubriéndose tras una ardua labor de experimentados químicos en sus laboratorios. A pesar de las dificultades en la purificación e identificación, y contando con la ayuda del análisis espectral, hubo numerosos anuncios sobre la conquista de nuevos elementos que resultaron erróneos. Desde 1878 hasta 1910 aparecieron más de cien comunicaciones sobre el hallazgo de nuevos metales de las tierras raras, pero solamente diez resultaron fidedignos. Los problemas en su separación e identificación los resumió Urbain con una breve sentencia: “Era un mar de errores, y la verdad se ahogaba en él”[9].

Durante la segunda parte del siglo XIX una pregunta rondaba por la mente de los científicos: ¿cuántas tierras raras diferentes había? En esos años de confusión la historia del descubrimiento de las tierras raras se entrecruza con el anuncio de la ley periódica por Dmitri Mendeleiev y el desarrollo de la tabla periódica. Antes de 1860 solo se habían identificado seis tierras raras, una de ellas erróneamente. A la muerte de Mendeleiev, en 1907, su número había aumentado a 16 y la lista de elementos químicos conocidos alcanzaba ya los 85. Estaba abierto el camino hacia los grandes avances de la química en el siglo XX.

Los químicos europeos se reúnen en Alemania

Un acontecimiento clave en ese avance fue el primer congreso de químicos. Del 3 al 5 de septiembre de 1860 se reunieron en Karlsruhe los químicos más destacados de la época. Por entonces existía un gran desorden en la formulación de los compuestos químicos. “Los químicos utilizaban también una variedad desconcertante de símbolos y abreviaturas, y era frecuente que cada uno inventase las suyas”[10].

En el verano de 1859, August Kekulé, por entonces profesor de Química en la Universidad de Gante, visitó a su colega Carl Weltzien en la Escuela Politécnica de Karlsruhe y le propuso organizar un congreso para abordar la confusión en torno a los conceptos de átomo, molécula y equivalencia. El problema básico era la ambigüedad e incorrección de los pesos atómicos. Una escuela prefería calcularlos por comparación con el del hidrógeno pesando volúmenes iguales de gases a la misma presión y temperatura. La otra escuela abogaba por el uso del peso equivalente determinado sobre la base de la cantidad relativa de un elemento al reaccionar químicamente con una cantidad conocida de hidrógeno. En los trabajos científicos no se indicaba qué peso se utilizaba y no era lo mismo basarse en el peso atómico del oxígeno, 16, que en su peso equivalente, 8. Finalmente, Kekulé, Weltzien y Adolphe Wurtz organizaron dicho congreso, que contó con la asistencia de 42 químicos de renombre. Entre los 127 asistentes, presididos por Weltzien, estuvieron Mendeleiev, que era un joven becario ruso en Heidelberg, y el español Ramón Torres Muñoz de Luna, catedrático de Química en la Universidad Central de Madrid, que intervino en las discusiones sobre la presencia de átomos en sustancias simples y compuestas. Desafortunadamente, Torres, aunque utilizó los pesos atómicos y equivalentes, en sus libros de texto nunca mencionó la ley periódica. Wurtz escribió el informe oficial y compiló los documentos del congreso.

La conclusión final fue desalentadora: cada científico era libre para seguir su propia elección en el uso de los pesos, aunque se coincidió en mantener el estilo de fórmulas de Berzelius. No obstante, poco antes de la clausura del congreso, un desconocido químico italiano de la Universidad de Génova, Stanislao Cannizzaro, hizo una aportación fundamental: la definición inequívoca de peso equivalente, peso atómico y peso molecular. Las había recogido en un pequeño libro, *Sunto di un corso di filosofia cimica*, aparecido en 1858, poco antes del congreso. Favorablemente acogida, su propuesta condujo a la adopción, posteriormente al congreso, de un sistema unificado de pesos atómicos basándose en la hipótesis de Avogadro[11]. Ello causaría

una profunda huella sobre Mendeleiev: "… y cuánto terreno se ganó en ese congreso por los seguidores de la teoría tan brillantemente representada por Cannizzaro"[12]. Mendeleiev había quedado impresionado por el congreso y las ideas discutidas durante el mismo hasta el punto de que al comprobar la inexistencia de un libro ruso sobre la química orgánica moderna se puso a escribir uno. En 1861 apareció publicado su texto sobre "química orgánica", donde advirtió que en cada serie homóloga de compuestos orgánicos sus propiedades físicas estaban relacionadas con su peso molecular. Aprovechando la aportación de Cannizzaro, utilizaría el criterio de los pesos atómicos y propiedades químicas recurrentes para buscar una periodicidad entre los elementos químicos inorgánicos.

El Congreso de Karlsruhe, después de la revolución nacida con Lavoisier, dio un impulso vital a la química y creó el convencimiento de que las reuniones para intercambiar ideas, experiencias y teorías eran primordiales para el progreso de la misma. Fue el punto de partida y modelo para la organización regular de congresos de química y favoreció la consolidación de sociedades químicas. Bajo el impacto de Karlsruhe nacieron en 1911 las Conferencias Solvay, la Asociación Internacional de Sociedades Químicas y ocho años más tarde la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su acrónimo en inglés). Se puede afirmar que la química, gracias al impulso generado por este congreso, llegó a adquirir una posición como ciencia que hasta entonces no tenía.

Llega la ley periódica de Mendeleiev

El descubrimiento de la ley periódica para los elementos químicos y su presentación mediante una tabla periódica fue un avance científico que se consiguió a pasos, desde el diseño de la "hélice telúrica" y la "ley de las octavas" hasta una cincuentena de diferentes ordenaciones. En ese camino destacan dos artífices: Meyer y Mendeleiev. Meyer, al igual que Mendeleiev, había estudiado Química en la Universidad de Heidelberg con Bunsen y Kirchhoff y se había convertido en 1868 en profesor de Química en Karlsruhe, desarrollando cuatro años después su labor docente en la Universidad de Tubinga.

Meyer, bajo la inspiración del congreso, publicó, en 1864, *Teorías modernas de la química y su significado para la estática química, compilada según la reforma de los pesos atómicos de Cannizzaro*. En su texto estableció una tabla para 28 elementos dispuestos en fila según su valencia y propiedades físicas, como su volumen atómico, e hizo notar que los elementos que poseen propiedades similares suelen compartir una misma valencia. En la tabla quedaban vacíos algunos huecos pendientes de ocupar por elementos aún no descubiertos como el germanio, pero sería Mendeleiev quien señalara esta posibilidad.

Meyer comienza en 1868 a preparar una segunda edición en la cual incluye una nueva tabla con 55 elementos ordenados en filas, esta vez con el criterio del peso atómico. Las familias con características químicas similares aparecen claramente agrupadas según columnas. Desafortunadamente para Meyer, la publicación se retrasó por motivos técnicos hasta 1872, tres años después del anuncio del descubrimiento de Mendeleiev. A pesar de lo que supuso para Meyer, en un artículo publicado en 1870 reconoce generosamente y resalta la investigación de su colega ruso, la cual había pasado desapercibida.

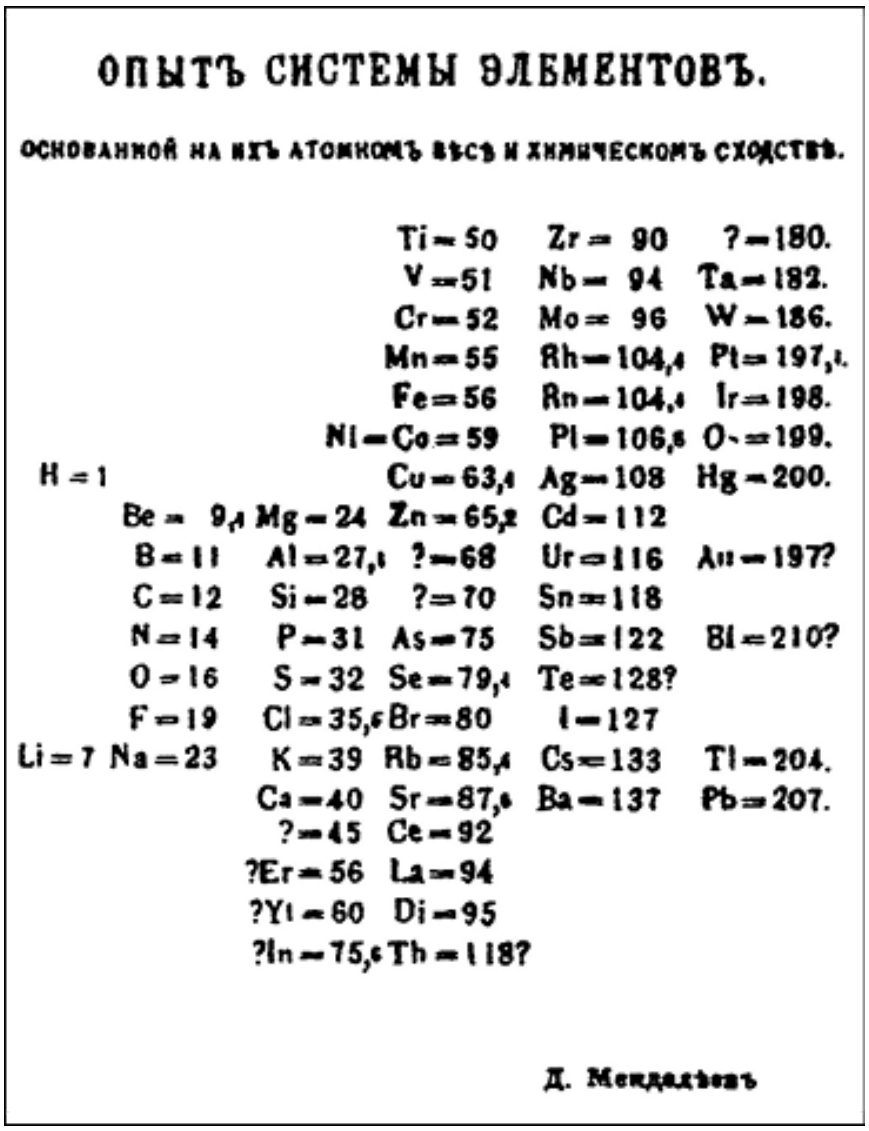
Mendeleiev era un adicto al trabajo. Como Meyer, amaba la enseñanza y era un buen pedagogo de la química. *Los principios de la química*, su obra maestra, surgió en 1868 cuando reparó que sus alumnos no disponían de ningún libro de texto ruso sobre química inorgánica. En 1869 aparecería publicada la primera parte. Para ayudar a sus estudiantes a aprender las propiedades de los elementos químicos y sus compuestos trató de encontrar, al igual que se estaba haciendo con la química orgánica, una pauta para los elementos por entonces conocidos. Sus amplios conocimientos sobre las propiedades químicas de los elementos lo ayudaron para ir cubriendo una ficha para cada uno donde recogía su peso atómico y propiedades. Jugaba con las fichas tratando de encontrar un orden parecido al de los solitarios de cartas, donde estas se alinean según los palos en una jerarquía numérica decreciente. Lo llamaba el juego del "solitario químico". Cansado de intentarlo, el 1 de marzo de 1869 se quedó dormido y, en sus propias palabras: "En un sueño, vi una tabla en la que todos los elementos encajaban en su lugar. Al despertar, tomé nota de todo en un papel"[13]. Kekulé, prominente químico orgánico, había tenido en 1865 una experiencia similar en el descubrimiento de la

estructura del benceno. Según narró en el homenaje que le concedió la Sociedad de Química Alemana en 1890, la forma de anillo del benceno se le ocurrió después de soñar con una serpiente que se mordía la cola, el ancestral *ouroboros*.

El 1 de marzo de 1869[14], Mendeleiev envió a imprenta la primera versión de su tabla (figura 7) y, pocos días después, escribió un texto en ruso, con algunos ejemplares en francés, titulado: "Ensayo de sistematización de los elementos sobre la base de sus pesos y de sus semejanzas químicas", que envió a cierto número de colegas rusos y extranjeros. Seguidamente, el 18 de marzo[15], ausente Mendeleiev por enfermedad, su colega Nikolai Menshutkin leyó ante la Sociedad Química Rusa la comunicación "Relación entre las propiedades y los pesos atómicos de los elementos", sin levantar mucho interés. Ese mismo año la comunicación fue publicada en el Diario de la Sociedad Química Rusa. A diferencia de sus antecesoras, es la primera tabla basada conjuntamente en los pesos atómicos de Cannizzaro y las propiedades químicas de los elementos. Contenía los 63 elementos conocidos hasta entonces e incluía además cuatro desconocidos asignándoles ya unos pesos atómicos. La forma de tabla (figura 7) surge de ordenar los elementos de acuerdo con los valores crecientes de sus pesos atómicos de manera que horizontalmente haya elementos semejantes en sus propiedades; a su vez, estos aparecen ordenados en cada fila según sus pesos atómicos ascendentes. El profundo conocimiento que Mendeleiev tenía de la química facilitó su búsqueda de analogías entre los elementos y sus compuestos.

Mendeleiev, convencido de su descubrimiento, articuló la segunda parte de su libro en relación con él. Aparecido en 1871, contiene una nueva tabla contemplando ya a grupos y periodos y hace referencia explícita a una "ley periódica", que formula de la manera siguiente: "Las propiedades de los cuerpos simples, así como la forma y propiedades de los compuestos de los elementos se encuentran en una relación periódica con respecto a la magnitud de los pesos atómicos de los elementos"[16]. Entonces Mendeleiev recopila sus puntos de vista y conceptos sobre la periodicidad de los elementos y los publica en un artículo que ve la luz ese mismo año en la revista alemana *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. Sin embargo, a pesar de sus esfuerzos, la acogida en el mundo científico de su tiempo fue reservada al inicio.

FIGURA 7
Tabla periódica propuesta por Mendeleiev (1869). Obsérvese la presencia de cinco elementos de las tierras raras: cerio (Ce), erbio (Er), lantano (La), itrio (Yt) y el posteriormente descartado didimio (Di). El terbio ya era conocido pero Mendeleiev decidió no incluirlo.



ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.	
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182.	
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.	
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.	
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.	
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.	
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
	B = 11	Al = 27,1	? = 68	Ur = 116	Au = 197?	
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
	F = 19	Cl = 35,6	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.	
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.	
		? = 45	Ce = 92			
		?Er = 56	La = 94			
		?Yt = 60	Di = 95			
		?In = 75,6	Th = 118?			

Д. Менделѣевъ

FUENTE: MENDELEIEV (1869).

En España, varios catedráticos hicieron referencia a la tabla periódica de Mendeleiev. El primero en citarla (1888) fue José Rodríguez Carracido, catedrático de Química Orgánica en la Facultad de Farmacia de la Universidad Central durante su discurso de ingreso en la Academia de Ciencias.

Los elementos de las tierras raras no encuentran su sitio

Mendeleiev consideraba que los elementos estaban ordenados por sus pesos atómicos. Uno de sus mayores aciertos fue asignar los huecos existentes en su tabla periódica a elementos aún no descubiertos. Entre ellos predijo la existencia y propiedades del elemento situado debajo del boro, el *eka-boro*. Sería descubierto por Nielsen en 1879, bautizándolo como escandio (tabla 2). Es uno de los elementos de las tierras raras.

TABLA 2
Predicción de Mendeleiev sobre el *eka-boro* y propiedades observadas en el escandio, uno de los elementos de las tierras raras.

	EKA-BORO (1871)	ESCANDIO (1879)	ESCANDIO (ACTUAL)
Peso atómico	44,00	43,79	44,96
Óxido	Trivalente	Trivalente	Trivalente

Densidad	3,50	3,86	3,86

FUENTE: ESTEBAN-SANTOS (2008).

Empero su gran éxito, Mendeleiev era consciente de algunas limitaciones en su descubrimiento. Una de ellas era la dificultad para clasificar los elementos de las tierras raras. Ese año de 1871 solo se conocían seis y uno de ellos, el didimio, era erróneo. Se dice que fue una suerte, pues de haber algunos más, ello hubiese confundido a Mendeleiev. El problema radicaba, por una parte, en que sus pesos atómicos estaban equivocados pues aplicaba los obtenidos por Berzelius y, por otra parte, en que se consideraban elementos divalentes en vez de trivalentes, como en realidad eran. Asimismo, el descubrimiento de las tierras raras era reciente y sus propiedades físicas y químicas no eran bien conocidas, por lo que Mendeleiev disponía de una limitada información para establecer analogías. A pesar de ello se dio cuenta del problema existente con la valencia del cerio, y posiblemente con sus cinco compañeros; debía modificarla a trivalente ya que como óxidos divalentes sus propiedades no se ajustaban a la periodicidad. Cambiar la valencia de dos a tres implicaba que el peso atómico se reajustaba, aumentando en una vez y media. Por ejemplo, el cerio pasaba de 92 a 138 y el lantano de 94 a 141, muy próximas a las actuales de 140,1 y 138,9, respectivamente.

Mendeleiev fue el primero en plantear que las tierras raras, esto es, los óxidos de esos elementos, debían ser trivalentes e insistía en situarlos con sus homólogos. De todas maneras, al tener pesos atómicos tan parecidos, intentar su clasificación era un problema irresoluble durante esos años. Mendeleiev abordó el dilema de la acomodación de las tierras raras trabajando con algunos de sus minerales ricos en cerio: allanita, cerita y eschinita. Intentó infructuosamente durante un año separar los elementos conocidos de las tierras raras. Antes de abandonar en 1881, le dedicó un tiempo a la determinación de los pesos atómicos de escandio e itrio.

En España las clasificaciones químicas de los elementos conocidos eran discutidas con anterioridad al trabajo de Mendeleiev. Las controversias atendían a clasificaciones “naturales”, basadas en las características de las sustancias, o “artificiales”, basadas en un único carácter, la valencia. Había una intermedia o “híbrida” que aplicaba la natural para los no metales y la artificial para los metales. La clasificación de los elementos químicos por Mendeleiev fue introducida en España coetáneamente a otras naciones europeas. A partir de 1880, los libros que incluyeron referencias a la clasificación periódica de Mendeleiev mencionaron el cumplimiento de sus predicciones, en particular la del escandio, como una prueba de su valor científico. No obstante, cuando llegó a España, su clasificación fue considerada como una más, una ley que debía ser mejorada. Los libros de texto españoles no atendieron a la tabla periódica para reorganizar sus capítulos y nunca supuso un cambio drástico en la enseñanza de la química antes de 1930.

La disposición de las tierras raras desconectada de la periodicidad de los demás elementos se mantuvo prácticamente inalterable durante tres décadas. Los pesos atómicos muy próximos y las casi iguales propiedades químicas que presentaban suponían un problema que no se pudo resolver en vida de Mendeleiev. No obstante, siempre tuvo la esperanza de que mejorando su conocimiento experimental acabarían encajando dentro del sistema periódico. Con el paso del tiempo se fueron hallando más elementos de las tierras raras y, en 1907, año del fallecimiento de Mendeleiev, ya se aceptaban 16 elementos. El que faltaba fue predicho en 1902 por Bohuslav Brauner, profesor de la Universidad de Praga y amigo de Mendeleiev, como un elemento perdido entre el neodimio y el samario.

El rompecabezas era cada vez más complicado y Brauner, que llegaría a ser un experto en tierras raras, enfocó su investigación con el objetivo de resolver la conocida como “crisis de las tierras raras”, es decir, encontrar su correcta posición en la tabla periódica. Organizó un programa de trabajo en tres pasos: aislarlas, establecer sus pesos atómicos e investigar las propiedades de sus óxidos. Durante la búsqueda, Brauner encontró en 1882 que la didimia podía separarse en lo que denominó “didimia-alfa”, un óxido de color marrón claro, y “didimia-beta”, un óxido negro, a cuyo elemento tenía la intención de llamar “bunsenio”, en reconocimiento a Bunsen. Desafortunadamente pospuso un tiempo la comunicación de su hallazgo y pasados tres años Auer le adelantó anunciando el descubrimiento del praseodimio y neodimio. Brauner criticó duramente a Auer por no haber siquiera mencionado su labor.

Después de 25 años de infructuosas investigaciones y proponer varias clasificaciones poco satisfactorias, Brauner cambió su enfoque y en 1902 situó juntos los elementos de las tierras raras en una minitabla dentro de una casilla entre el lantano y el talio. El criterio de colocación siguió un orden creciente al peso atómico. La polémica sobre cómo situarlos seguiría hasta 1922. Brauner tiene el mérito de presentarlos como una familia de elementos. Para referirse a ellos, Victor Goldschmidt, considerado uno de los fundadores de la geoquímica moderna, bautizaría, en 1925, el término como "lantánidos". Esa denominación tuvo éxito y sigue utilizándose; sin embargo, es considerada inadecuada por la IUPAC, que ha propuesto el nombre de "lantanoides"[17].

La tabla periódica basada en los pesos atómicos no daba más de sí, como la imposibilidad de ubicación de los elementos de las tierras raras sugería. Cuando se pasaba de un periodo, esto es, de una fila en la tabla periódica, al siguiente tenía lugar un cambio radical en las propiedades químicas, lo cual no puede entenderse únicamente a partir del peso atómico. Brauner, aunque estaba convencido en la validez de la metodología seguida por Mendeleiev, admitió que no había tenido éxito en la resolución de la "crisis de las tierras raras". Nadie tenía una alternativa que proponer.

A comienzos del siglo XX solo escandio, itrio, lantano y cerio estaban bien emplazados en la tabla periódica. La situación de los demás elementos de las tierras raras iba a cambiar tras el establecimiento de la naturaleza eléctrica de la materia. Se inició con el descubrimiento de la pila eléctrica por Alessandro Volta, profesor de Física Experimental en la Universidad de Pavía. El notable salto ocurrido en el descubrimiento de nuevos elementos químicos entre 1801 y 1818 surgió tras la aparición de la pila de Volta y su aplicación a la electrólisis por Davy. Posteriormente, al igual que aconteció en el camino hacia el sistema periódico, después de una serie continua de investigaciones, dudas y avances llegaría un genio, Ernest Rutherford, que acabaría con la idea de que los átomos eran indivisibles. Las partículas subatómicas protón y electrón nacieron para la ciencia; el neutrón lo haría en 1932 de la mano del físico inglés James Chadwick.

Rutherford, nacido en Nueva Zelanda, fue el primer estudiante del ultramar colonial inglés que cursó estudios en Gran Bretaña. A partir de 1885 trabajó en los laboratorios Cavendish de Cambridge bajo la dirección del descubridor del electrón en 1897, Joseph Thomson, a quien sucedería en 1919. Rutherford, irónicamente, fue premio Nobel de Química en 1908 por sus investigaciones en la desintegración de los elementos y en la química de las sustancias radiactivas, ya que él se consideraba un físico y situaba la física por encima de las demás ciencia naturales. Así lo atestigua su cita: "Lo que no es medible no es ciencia. Lo que no es física es filatelia"[18].

Un joven científico ordena el rompecabezas de las tierras raras

Entre 1896 y 1913 se removieron los cimientos de la física con las revoluciones cuántica y relativista. Mendeleiev creía que los descubrimientos del electrón y la radiactividad natural amenazaban la veracidad de la ley periódica. La introducción, en 1913, del número atómico, simbolizado por la letra Z, permitió formular de manera correcta la ley periódica de Mendeleiev: "Las propiedades físicas y químicas de los elementos y de sus combinaciones son función periódica del número atómico del elemento"[19]. Los cimientos puestos por Mendeleiev alcanzaron su perfección con Moseley y los elementos de las tierras raras encajaron perfectamente dentro del sistema periódico; "nada causó tantas dificultades al sistema periódico como el problema de la colocación de los elementos de las tierras raras en él"[20].

Moseley había entrado a trabajar en el grupo de Rutherford en la Universidad de Mánchester pocas semanas antes de que Rutherford presentara su modelo atómico basado en resultados experimentales. El átomo presentaba un núcleo con una carga central concentrada en un volumen muy pequeño en comparación con el resto del átomo; ese volumen también contiene la mayor parte de la masa atómica con los electrones orbitando en torno de él. Un mes después, el abogado danés y físico aficionado Antonius Van den Broeck sugirió en un artículo publicado en *Nature* que el número atómico debía identificarse con el número ordinal del elemento en la tabla periódica. Con estos antecedentes, Moseley comenzó estudiando los rayos X porque eran una característica de los núcleos atómicos. En 1913 publicó un artículo donde estableció que las

frecuencias de las líneas espectrales de los rayos X son proporcionales a los cuadrados de números enteros coincidentes con el número atómico del elemento. Urbain viajó a Oxford para encontrarse con Moseley después de enterarse de su innovador trabajo; le entregó una muestra que contenía una mezcla de tierras raras y le desafió a que las identificase. Al cabo de una hora lo resolvió correctamente; estaban presentes erbio, tulio, iterbio y lutecio. Urbain había necesitado varios meses para llegar a igual resultado utilizando métodos químicos.

Acerca del trabajo de Moseley, Rutherford comentó: “Ha demostrado que la variación de la longitud de onda puede explicarse simplemente suponiendo que la carga del núcleo aumenta de elemento a elemento exactamente una unidad. Esto es válido para el cobalto y el níquel, aunque se sabe desde hace tiempo que ocupan una posición anómala en la clasificación periódica de los elementos según sus pesos atómicos”[21]. Mendeleiev había intercambiado la posición de esos dos elementos sin más justificación que la de que no se ajustaban al esquema general de su tabla periódica.

El número atómico como concepto empírico proveniente de la química quedaba justificado por leyes físicas, correspondía a la carga nuclear, su número de protones. La identidad de cada elemento está determinada únicamente por el número de protones que tiene. Cuando los átomos se ordenan según el número atómico creciente, los problemas con la tabla periódica de Mendeleiev desaparecen. La “crisis de las tierras raras” estaba resuelta. Un entusiasmado Moseley escribió al químico sueco George de Hevesy en 1914: “Será posible colocar cada elemento de las tierras raras en su casilla correcta, resolver si alguno de ellos es realmente complejo y dónde buscar otros nuevos”[22].

Moseley fue una estrella fugaz en la ciencia pues tras alistarse como voluntario en la Primera Guerra Mundial fue destinado como oficial de señales en el ejército expedicionario británico a la península turca de Galípoli. Allí falleció el 10 de agosto de 1915 en la batalla de la bahía de Suvla, y allí reposan sus restos en alguna fosa común. Tenía 27 años, había dedicado 40 meses de su vida a la investigación y estaba nominado tanto al Premio Nobel de Física como al de Química. Gracias al trabajo de Moseley, la tabla periódica moderna se basa en los números atómicos de los elementos; su descubrimiento permitió asignar un ordinal a cada elemento y saber, de manera inequívoca, que faltaban por rellenar las casillas 43, 61, 72, 75, 85, 87 y 91.

Durante esos años de guerra la investigación decreció mucho. Los científicos fueron llamados al frente o estuvieron atados a los esfuerzos bélicos. Cuando regresaron a sus vidas cotidianas los descubrimientos de los físicos atómicos generaron algunas tensiones con los químicos. Tiempo atrás, Kekulé consideraba que los hechos químicos son los que deben servir como partida para la definición y determinación de las moléculas; las consideraciones físicas deben ser invocadas únicamente como medidas. En el estudio de las tierras raras se emplearon técnicas físicas como la espectroscopía o las medidas magnéticas. Urbain y Auer nunca apreciaron ni entendieron la intrusión de los físicos en la química. Este sentimiento fue expresado claramente por Brauner, quien se sentía frustrado por la sencilla y fácil solución que los físicos atómicos encontraron para situar los elementos de las tierras raras dentro del sistema periódico, algo que llevaba 40 años buscando él.

En 1923, Brauner acusó a los físicos de la Escuela de Copenhague (Niels Bohr, George de Hevesy y Dirk Coster) de vaciar de sentido químico el estudio de las tierras raras, que solo podía conseguirse tras largos años de arduo trabajo en el laboratorio. Como escribe el historiador danés de la ciencia, Helge Kragh: “Ni las objeciones de Brauner o de otros químicos pudieron esconder el hecho de que la nueva física había cambiado las bases de la investigación sobre las tierras raras y despojado su romance con la química”[23].

Hallazgo del elemento 61: el único raro de las tierras raras

La ordenación de los elementos del sistema periódico conseguida gracias al trabajo de Moseley lanzó a los científicos a la busca del elemento con número atómico 61, que estaba situado entre el neodimio y el samario. Su persecución fue una de las más complejas y confusas entre las de todos los elementos químicos. En 1914, Moseley había comentado: “He estado buscando sin éxito el elemento desconocido. O bien es muy

raro, o como es muy probable, solo se encuentra en algunos minerales. Me cuesta creer que no exista”[24]. Esta revelación sorprendió a la mayoría de los químicos, pues pensaban que las tierras raras ya no eran raras, es decir, escasas. Empezó entonces un rastreo con las técnicas analíticas más avanzadas de esa época. Aunque fuese diez millones de veces más escaso que el samario, podrían detectarlo. Se inspeccionó una gran cantidad de minerales de las tierras raras.

Los químicos alemanes, especialistas en ellas, Wilhelm Prandtl y su asistente Hans Grimm, abordaron más de 50 minerales mediante espectroscopía de rayos X. No tuvieron éxito. Llegaron al convencimiento de que o bien no se comportaba como una tierra rara o no existía. A pesar de ello, en 1926 varios grupos de investigadores diferentes reclamaron su descubrimiento. Habían seguido un procedimiento de cristalización fraccionada para separarlo de la mezcla de tierras raras y, a continuación, tratado de identificarlo por rayos X. En la Universidad de Illinois estaban Smith Hopkins, Len Yntema y el estudiante de doctorado Joseph Harris, cuya tesis sería *El elemento número 61 (illinio)*. La competencia eran sus cordiales rivales James Cork, Charles James y Heman Fogg de la Universidad de Michigan, quienes publicaron el artículo “La concentración e identificación del elemento de número atómico 61”. El posible descubrimiento del primer elemento químico en Norteamérica fue disputado en Europa por el químico italiano Luigi Rolla y el joven graduado Lorenzo Fernandes, pertenecientes a la Universidad de Florencia, quienes, lógicamente, propusieron el nombre de florencio. Ambos, junto con su colega Giorgio Piccardi, habían trabajado con monacita brasileña realizando 56.000 cristalizaciones fraccionadas y obteniendo cantidades espectroscópicamente puras de cinco lantánidos. No apareció ninguna señal del elemento 61.

El contencioso interatlántico fue largo. El prestigio personal, el de las universidades y el de ambos países, impulsado por el creciente nacionalismo italiano, estaba en entredicho. El tiempo transcurría y ninguno podía aportar una cantidad significativa del elemento 61. Ambos grupos reclamaron en *Nature* su descubrimiento en 1926. La cuestión fue revisada por Prandtl, para quien la presencia de contaminación originaba un bosque de rayas espectrales que impedía la identificación. Era posible que ambos anuncios fuesen correctos.

Ida Noddack, química y física alemana que sería nominada tres veces al Premio Nobel, y su marido Walter buscaron sin éxito dicho elemento en cien kilogramos de tierras raras. Ida sospechó que era radiactivo con una vida media más corta que la edad de la Tierra, por lo cual no quedaría en nuestro planeta. En 1934, el físico teórico alemán Josef Mattauch confirmó esta idea: si dos elementos adyacentes en el sistema periódico tienen isótopos con igual número másico, esto es, la suma del número de protones y neutrones, uno de ellos debe ser radiactivo. Mattauch aplicó su regla al elemento 61: los isótopos de neodimio y samario eran estables, luego el elemento 61 debía ser radiactivo y cabía la posibilidad de que no existiera en la naturaleza.

Años después, en 1938, ocurriría uno de los mayores descubrimientos del siglo XX: la fisión del uranio por el trabajo de la física austriaca Lise Meitner y el químico alemán Otto Hahn. Unos 30 isótopos desde el zinc hasta el gadolinio se producen por la fisión del isótopo 235 del uranio.

La historia de la búsqueda del elemento 61 daría un giro inesperado. Ocurriría dentro del complejo X-10 con un reactor de grafito; eran los laboratorios Clinton en Oak Ridge, Tennesse. Este laboratorio secreto fue construido con un único objetivo: la producción a escala piloto y la separación del plutonio para el Proyecto Manhattan en la Segunda Guerra Mundial. Ese laboratorio estuvo indirectamente involucrado en la investigación y producción de isótopos como subproducto de la fisión de uranio. Entre ellos estaba el grupo del praseodimio formado por el mismo, el neodimio y el elemento 61. Era necesario encontrar un método de separación más eficiente que la tediosa cristalización fraccionada. Un amplio conjunto de nuevas técnicas se desplegaron para tratar de separar los diferentes núclidos.

El químico canadiense Frank Spedding había desarrollado la técnica de cromatografía de intercambio iónico. Spedding estaba en el Proyecto Manhattan por ser un experto en tierras raras. Eran químicamente parecidas a los actínidos[25] entre los que se incluían el uranio y el plutonio. No hubo dudas sobre el camino a seguir. Los ensayos realizados por Jacob Marinsky, Lawrence Glendenin y Charles Coryell con resinas

intercambiadoras de cationes mostraron su utilidad para la separación de tierras raras. Sus iones eran primero retenidos en la cabecera de una columna que contenía una resina de amberlita para a continuación ser liberados tras cambiar el pH. Mientras atravesaban la columna eran retrasados de manera diferente y salían en orden inverso a su número atómico. Ya sabían cómo separar los componentes del grupo del praseodimio. Al salir de la columna se iba midiendo la radiación beta y se identificó un pico asignado a un isótopo radiactivo del elemento 61. Le calcularon una vida media en torno a 4 años (2,6 años, realmente). Una vez separados los isótopos radiactivos del neodimio y del praseodimio, se pudo aislar y estudiar adecuadamente al elemento 61. El análisis por espectrometría de masas confirmó el resultado: el elemento 61 obtenido tenía un número másico 147 —61 protones y 86 neutrones—. Nuevos experimentos llevaron a la identificación de otro isótopo radiactivo de ese elemento con número másico 149 y una vida media de 47 horas. Marinsky, Glendenin y Coryell habían descubierto al esquivo lantánido. Quedaba claro que con esa corta vida media de desintegración no era posible que un elemento radiactivo como el prometio pudiese encontrarse en los minerales de las tierras raras.

Los dos proyectos más emocionantes llevados a cabo en los laboratorios Clinton durante los años 1944-1945, según Marinsky, fueron el descubrimiento del elemento 61 y la obtención de la fuente radiactiva que en el Proyecto Manhattan necesitaba Robert Oppenheimer para hacer estallar una bomba atómica. La importancia del hallazgo del elemento 61 no tuvo interés para el ejército de Estados Unidos, que hizo caso omiso de la novedad. A pesar de su indiferencia, impidió la divulgación a la comunidad científica por considerar secreto militar todo lo relacionado con la fabricación de la bomba atómica. Los frustrados científicos tendrían que retrasar dos años su anuncio. En septiembre de 1947 lo comunicaron en Nueva York durante el 112 Congreso de la American Chemical Society. Este no fue una reunión tranquila.

Puede parecer que ya estaba todo terminado pero bautizar el elemento 61 no fue fácil. Fue el elemento del sistema periódico que más nombres recibió. En 1938 los físicos de la Universidad de Ohio Lawrence Quill y Marion Pool habían bombardeado neodimio con núcleos de deuterio con la esperanza de obtenerlo. Desafortunadamente, la cantidad producida era tan escasa que no se pudieron estudiar sus propiedades. Por ello, propusieron el nombre de ciclonio, en recuerdo del ciclotrón donde se formaron los elementos artificiales. El ciclonio y su símbolo Cy perdurarían hasta el año 1952. Poco después del congreso, Marinsky, Glendenin y Coryell publicaron un artículo detallando su búsqueda del elemento 61 con la propuesta de *prometheum* como nombre. Marinsky explica que fue sugerido por Grace May, la esposa de Coryell. Se refería a Prometeo, el titán de la mitología griega que robó el fuego a los dioses para dárselo a la humanidad, por lo que fue severamente castigado por Zeus. En palabras de Grace: “Este nombre no solo simboliza el dramático camino por el cual el elemento puede ser producido en cantidad como un resultado del aprovechamiento de la energía nuclear de fisión, sino también advierte del peligro inminente de castigo por el buitre de la guerra”[26]. La IUPAC lo reconoció en 1949 aunque cambió el nombre por *promethium*, ‘prometio’, y mantuvo Pm como su símbolo químico.

Los asistentes a la sesión de clausura de la 113 edición del congreso de la ACS celebrado en la Universidad de Syracusa (EE UU) fueron afortunados al poder ver compuestos del prometio: tres miligramos de su amarillo cloruro y otro tanto de su nitrato rosa. Fueron obtenidos en el residuo de prometio sobrante en los reactores nucleares. Se pensaba que al ser radiactivo con una vida media de unos pocos años solo se encontraría artificialmente en nuestro planeta. De hecho, podría aparecer como producto natural de la desintegración del isótopo radiactivo 235 del uranio. Con esa premisa se estima que la cantidad total de él en la corteza terrestre es alrededor de 570 gramos. En 1968 se hallaría en estado natural gracias a nuevos métodos de análisis. Por eso su descubrimiento tiene dos fechas, el anuncio de 1947 (en realidad 1945) y su identificación de 1968 en la naturaleza. No es un elemento raro en nuestro planeta, sino extremadamente raro. Los quebraderos de cabeza que causó a los científicos, al igual que otros lantánidos, se resumen en la honesta frase de Piccardi, discípulo de Rolla y sucesor suyo en la cátedra florentina, que encabeza este capítulo.

Siguen las dudas. ¿Una tierra rara más? ¿Son 17 o 18?

La llegada del número atómico al sistema periódico puede parecer el final de la búsqueda de los elementos de las tierras raras pues ya están todos los que se reconocen actualmente. Por aquel entonces no era así. La ordenación se basaba en el número de protones del núcleo atómico y las propiedades químicas quedaban en un segundo plano por lo que aún no era posible cerrar el tema. Como si fuese una venganza de Brauner hacía la física, la búsqueda del elemento 72 planteaba la posibilidad de que fuese una tierra rara.

Urbain era un experto en la separación y caracterización de los elementos de las tierras raras. Fue el primero en aislar en su estado elemental el disprosio, europio, gadolinio, holmio, samario y terbio. En 1907 afirmó que había hallado al elemento 72, que bautizó como celtio en recuerdo a los celtas que habitaban Francia en la época prerromana. Cuatro años después publicó los resultados. Decía que lo había encontrado en la gadolinita y que las propiedades del celtio correspondían a un elemento de las tierras raras. A mayores, Urbain comenzó a estudiar las propiedades magnéticas de las tierras raras. La medida de las susceptibilidades magnéticas, introduciendo la muestra dentro de un campo magnético, podía aplicarse como una vía adicional para la identificación de tierras raras. Moseley no logró confirmar la presencia de ese elemento en las muestras de Urbain y las medidas magnéticas no fueron relevantes; por lo tanto, su reclamación fue rechazada.

Tras la Primera Guerra Mundial, los científicos retomaron sus trabajos. Urbain, que estuvo incorporado a filas, anunció el redescubrimiento del celtio en 1922, esta vez con el aval espectroscópico del astrofísico Alexander Dauvillier. Desafortunadamente, al año siguiente, el radioquímico húngaro Hevesy y el físico holandés Coster anunciaron lo mismo y le dieron el nombre de hafnio, por la denominación latina de Copenhague (*hafnia*). Bohr y otros colegas preferían el nombre de danio, pero debido a un error del editor de *Nature* prevaleció hafnio.

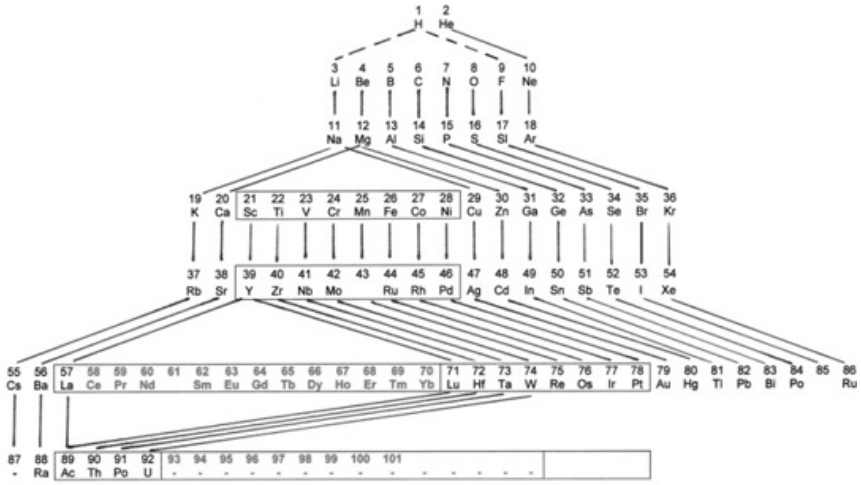
Surgió entonces una larga y caliente controversia entre físicos y químicos. Frente a la línea francesa de Urbain y Dauvillier, que tenía el apoyo del inglés Rutherford, se encontraba la línea danesa de Bohr, Hevesy y Coster, que contaba con el respaldo de científicos alemanes, holandeses y escandinavos. Los químicos defendían las técnicas químicas que conducían al descubrimiento de celtio, mientras que los físicos secundaban el uso del nuevo método de espectroscopía de rayos X. Urbain posicionaba el celtio con las tierras raras mientras que sus adversarios postulaban que debería ser homólogo al circonio, entre cuyos minerales lo aislaron. Esta disputa tenía claroscuros. Por una parte, la mayoría de los químicos pensaban que el elemento 72 no era una tierra rara, pues disponían de argumentos químicos para ello. Por otra parte, la postura de los físicos no era concluyente. Estaba basada en una teoría, en parte empírica, que buscaba en la distribución de los electrones un acuerdo con la tabla periódica, en vez de apoyarse en unos profundos principios teóricos. La situación llegó a enrarecerse tanto que Bohr bombardeó a Rutherford con cartas acusando a Urbain de incompetente. También presionó al editor de *Nature* para que le mantuviese al tanto de lo que Urbain iba a publicar.

El físico sueco Karl Siegbahn fue expresamente a París a investigar el tema. Tras su regreso a Estocolmo, ironizó: “No vi ninguna línea del celtio en la placa fotográfica que Dauvillier me enseñó. Pienso que probablemente solo son visibles para los franceses”[27]. El despertar de los nacionalismos tras la Primera Guerra Mundial dificultó aún más una solución estrictamente científica. Francia e Inglaterra lo veían como una conspiración alemana, a pesar de que no participaba en la carrera hacia ese descubrimiento. Urbain llegó a ser nominado en 20 ocasiones para el Premio Nobel, todo un desafortunado récord, por su excelente trabajo en el campo de las tierras raras. La primera en 1912 y la última, por error, en 1939, cuando hacía tres años de su fallecimiento. Los químicos de su época reconocían su gran experiencia sobre las tierras raras y que había puesto orden en sus elementos. Urbain fue el último de los grandes químicos en el sentido clásico de aquellos que buscaban los elementos en la naturaleza. Tras la guerra mundial llegarían los elementos obtenidos artificialmente.

Yoshio Nishina es considerado el fundador de la física moderna en Japón. En 1921 fue enviado a Europa para visitar diversos centros científicos. Cuando en 1924 estaba trabajando en el laboratorio de Bohr, proporcionó la primera prueba experimental, basada en la espectrometría de rayos X, de que los lantánidos terminaban en el elemento 71. En 1929 regresó a Japón impulsando el estudio de la mecánica cuántica y fue

el director del programa japonés de armas nucleares durante la Segunda Guerra Mundial. El descubrimiento del holmio, que resultó diamagnético, validó la predicción de Mendeleiev, pues se alineaba con el circonio en sus propiedades. El elemento 72, hafnio, era tetravalente como su homólogo el circonio, mientras que el elemento 71, lutecio, era trivalente, como los demás lantánidos.

FIGURA 8
Tabla periódica de Bohr, que actualizó las tablas anteriores mostrando una clara separación entre los grupos principales, conectados mediante líneas, y los secundarios. Una tabla parecida la presentó en su conferencia al recoger el Premio Nobel de Física en 1922.



FUENTE: ADAPTADO DE N. BOHR (1922): *THE THEORY OF SPECTRA AND ATOMIC CONSTITUTION.*

Al fin se conoció el número real de tierras raras que existían en la naturaleza, pregunta planteada un siglo antes; eran 17. La versión espectroscópica de la tabla periódica fue establecida por Stoner en 1924. La causa del asombroso parecido químico de los elementos de las tierras raras se había desvelado. Ahora los elementos del grupo de los lantánidos ya tenían un lugar definitivo en el sistema periódico. Bohr clausuró el proceso de separación de los lantánidos, que se colocaron como un conjunto con los números atómicos del 57, lantano, al 71, lutecio (figura 8). Por otra parte, al escandio le corresponde el 21 y al itrio el 39. Ambos se asemejan al lantano por sus propiedades químicas y están ligados históricamente a los elementos de las tierras raras.

Los símbolos químicos definitivos son los siguientes: escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). Al grupo de los lantánidos la IUPAC les otorga el símbolo general de Ln.

Se logra entender el orden periódico de las tierras raras

La cuestión del celtio abrió el camino al modelo atómico de Bohr, premio Nobel de Física en 1922, que modernizó las tablas periódicas precedentes distinguiendo los grupos principales (figura 8). El desarrollo posterior del modelo mecanocuántico del átomo con las aportaciones de Louis de Broglie (los electrones se comportan a la vez como ondas y partículas), Werner Heisenberg (no se puede determinar a la vez la posición y la velocidad de un electrón) y Erwin Schrödinger, los tres premios Nobel de Física en 1929, 1932 y 1933, respectivamente, permitió comprender las configuraciones electrónicas no inductivamente, sino fundamentándose en principios teóricos. Las propiedades químicas dependían de la estructura electrónica externa de los elementos. Cada nuevo periodo de Mendeleiev comenzaba cuando el último electrón del anterior periodo completaba una capa, lo que explicaba la periodicidad y las propiedades químicas.

La ecuación de Schrödinger para el electrón en un átomo de hidrógeno está basada en su dualidad onda-

partícula. En su solución un orbital describe la posibilidad de hallar un electrón en una cierta región del espacio en torno al átomo. La resolución de la ecuación solo es posible para unos valores concretos definidos por cuatro números cuánticos. El número cuántico principal “n” (tamaño del orbital) que condiciona el valor de los demás. El número cuántico azimutal representado por la letra “l” (forma de los orbitales), el cual vale de 0 a n-1. El número cuántico magnético “m” (orientación espacial de los orbitales) que varía desde -l hasta +l. Cuando “l” es 0 hay un orbital s, con “l” igual a uno hay tres orbitales p (con m -1, 0, +1), con “l” igual a 2 hay cinco orbitales d (con m -2, -1, 0, +1, +2) y con “l” igual a 3 hay siete orbitales f (con m -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3). Los valores de “l” mayores de 3 carecen de importancia práctica. El cuarto número cuántico corresponde al giro o espín y está simbolizado por la letra “s”. El principio de exclusión, enunciado por Wolfgang Pauli en 1925, establece que dos electrones en un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales. En consecuencia, un orbital solo admite dos electrones cuando sus espines giren en sentidos opuestos. El número cuántico “s” puede tener dos valores, -½ o +½.

Un orbital “s” solo admite dos electrones, los tres p 6, en los cinco d 10 y los siete f 14 (tabla 3). La periodicidad de las propiedades observadas por Mendeleiev surge de la configuración electrónica de cada elemento del sistema periódico. En él los electrones ocupan los orbitales siguiendo un orden creciente de energía según el principio del Aufbau formulado por Bohr y Pauli. Para el llenado se sigue la regla empírica de Madelung[28]: en un átomo neutro los electrones ocupan los orbitales siguiendo el orden determinado por la suma de los números cuánticos n+l, en caso de igual valor n+l siguen el orden creciente de n. La secuencia de llenado es la siguiente:

1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - 4p - 5s - 4d - 5p - 6s - 4f - 5d

TABLA 3
En los lantánidos, para su número cuántico principal 4 existen 7 orbitales f diferentes que pueden contener hasta 14 electrones.

Nº CUÁNTICO	SÍMBOLO	RANGO	EJEMPLO
Principal	n	n ≥1	n = 4
Acimutal	l	0 ≤ l ≤ (n-1)	Para n = 4: l = 0 (s), 1 (p), 2(d), 3(f)
Magnético	m	- l ≤ m ≤ +l	Para l = 3(f): m = -3, -2, -1 , 0, +1, +2, +3
Espín	s	-½, +½	En cada electrón vale: -½ o +½

FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA.

Los elementos químicos en el sistema periódico se sitúan en orden creciente a su número atómico, lo que se puede representar de diferente manera según cada tabla periódica. A fin de unificar criterios, la IUPAC publicó en 1985 la versión comúnmente utilizada de la tabla periódica con 7 periodos y 18 columnas. Los lantánidos pertenecen el sexto periodo por su número cuántico principal 6, aunque por espacio se representan aparte en una fila inferior. El llenado de electrones es el que se indica en la tabla 4, que también incluye los restantes elementos de las tierras raras, esto es, el escandio y el itrio. Ambos carecen de electrones en orbitales f, pero su distribución es semejante al lantano en cuanto presentan en sus orbitales más externos dos electrones en el s y uno en el d. Los electrones en un átomo cumplen la regla formulada en 1927 por el físico Friedrich Hund a partir del estudio de los espectros atómicos: en orbitales de igual energía, llamados degenerados, los electrones ocupan tantos orbitales diferentes como sea posible, es decir, estarán desapareados siempre que puedan. El gadolinio tiene siete electrones desapareados, esto es, todos con el mismo espín, un caso único entre los elementos químicos naturales.

TABLA 4
Distribución electrónica para los elementos de las tierras raras. Lantano, cerio y gadolinio no siguen la regla de Madelung.

CAPA	1	2	2	3	3	4	5	4	5	6	4	5
Z	Subcapa	s	s	p	s	p	s	d	p	s	d	p	s	f	d

21Escandio	*226262* 1
39Itrio	*2262621062* 1
57Lantano	*2262621062106 2* 0 1
58Cerio	*2262621062106 2* 1 1
59Praseodimio	*2262621062106 2* 3 0
60Neodimio	*2262621062106 2* 4 0
61Promecio	*2262621062106 2* 5 0
62Samario	*2262621062106 2* 6 0
63Europio	*2262621062106 2* 7 0
64Gadolinio	*2262621062106 2* 7 1
65Terbio	*2262621062106 2* 9 0
66Disprosio	*2262621062106 2*10 0
67Holmio	*2262621062106 2*11 0
68Erbio	*2262621062106 2*12 0
69Tulio	*2262621062106 2*13 0
70Yterbio	*2262621062106 2*14 0
71Lutecio	*2262621062106 2*14 1

FUENTE: LUCAS *ET AL*. (2015).

En la tabla 4 se observan una serie de peculiaridades. Los números en cursiva están situados en los orbitales más internos. En conjunto corresponden al gas noble del periodo anterior: para el escandio es el argón, que tiene 18 electrones; para el itrio es el kriptón, con 36 electrones; y para los lantánidos es el xenón, con 46 electrones. Los gases nobles son muy inertes químicamente y esta gran estabilidad se atribuye a su configuración electrónica llena. Así, las estructuras electrónicas de los elementos de las tierras raras se pueden escribir de manera simplificada:

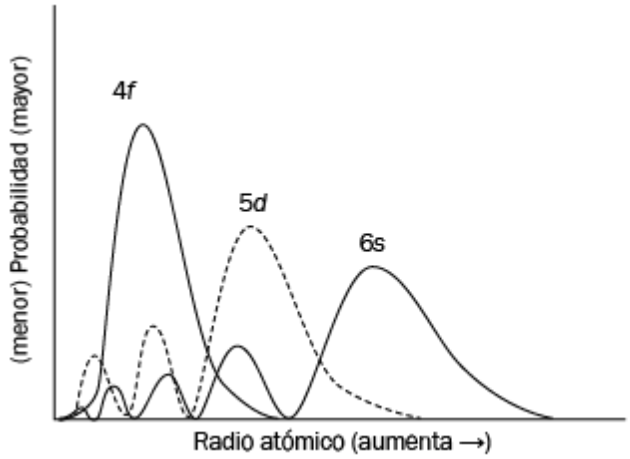
Escandio: [Ar] $4s^2$ $3d^1$
Itrio: [Kr] $5s^2$ $4d^1$
Lantánidos: [Xe] $6s^2$ $4f^{0-14}$ $5d^{0-1}$

donde el superíndice de los orbitales indica el número de electrones presentes en los lantánidos que puede variar entre 0 y 14 para un orbital f y de 0 a 1 para uno d. Expresados de este modo se entiende que las propiedades químicas de las tierras raras, al igual que para cualquier otro elemento, dependerán de su configuración electrónica externa, esto es, de los electrones que ocupan orbitales de mayor energía. En la tabla 4 están resaltados en negrita.

La estructura electrónica basada en la espectroscopía no coincide siempre con el orden propuesto por la regla de Madelung[29]. La verdadera configuración electrónica de un elemento químico se puede conocer empíricamente gracias a la espectroscopía, que permite medir en el laboratorio las energías electrónicas reales. Las dificultades en obtener muestras puras y el gran número de líneas en los espectros no posibilitaron una interpretación muy fina de los espectros hasta 1940. La llevaron a cabo científicos de la Universidad de Princeton, el MIT y el Bureau of Standards, y se ha ido refinando posteriormente. Tres elementos de las tierras raras están entre las 20 excepciones existentes desde el hidrógeno hasta el einstenio. Lantano, cerio y gadolinio no deberían tener un electrón en un orbital 5d, sino en uno 4f, un ejemplo de cómo la configuración electrónica según la energía de los orbitales tiene una secuencia diferente a la debida a los tamaños de los orbitales. La notable excepción del gadolinio se debe a una estabilidad extra por tener desapareados los siete electrones de la subcapa 4f, que así queda semiocupada, y el siguiente electrón se emplaza en la subcapa 5d. El lutecio no presenta irregularidad al tener la subcapa 4f completa con 14 electrones, por lo que su siguiente y último electrón se sitúa en un orbital 5d.

FIGURA 9

Funciones de probabilidad radial para los orbitales 4f, 5d y 6s en un átomo neutro de cerio. Los electrones 4f están estrechamente sujetos, por ello no participan normalmente en enlaces y estarían poco afectados por el entrono en un ion cerio trivalente.



Fuente: Basado en Laing (2005).

A fin de conseguir un estado de máxima estabilidad, los elementos químicos tienden a alcanzar una configuración de gas noble perdiendo, ganando o compartiendo electrones. El escandio, el itrio y los lantánidos obtienen esa estabilidad perdiendo electrones. Las propiedades químicas de los elementos dependen de los electrones de valencia situados en los orbitales de mayor energía. Los lantánidos son metales cuyo estado de oxidación frecuente es +3. Para ello pierde electrones en los orbitales más externos (figura 9), los dos en 6s y un tercero bien en un orbital d, bien en uno f. Ello contrae la subcapa 4f y ayuda a estabilizar el catión. Las estructuras electrónicas son semejantes a las de los gases nobles: argón para el escandio, criptón para el itrio y xenón para el lantano (+3) y el cerio (+4). Los demás lantánidos tienen electrones en la subcapa f, que se va llenando progresivamente con un electrón al avanzar dentro del grupo (tabla 5); la 6s y la 5d permanecen vacías. Algunos elementos muestran otros estados de oxidación diferentes gracias a la estabilidad extra que les proporcionan los orbitales f semiocupados o llenos. Semiocupados para europio con +2 (sirve como agente reductor) y terbio con +4 (sirve como agente oxidante). Llenos para el iterbio con +2 (y lutecio con +3).

El llenado electrónico permite entender la periodicidad interna. El terbio repite propiedades del cerio y el lutecio del gadolinio. Meyer, contando solamente con datos experimentales ya había hecho hincapié a mediados del siglo XIX sobre la inusual semejanza en las propiedades de gadolinio y lutecio. Hay además estructuras electrónicas que se repiten entre elementos diferentes como lantano (+3) y cerio (+4), europio (+2) y gadolinio (+3) y lutecio (+3) e iterbio (+2). Menos corriente, aunque ocurra, es la presencia de iones +4 de praseodimio y +2 de samario. Todo ello hace que los lantánidos se asemejen químicamente, influidos por los electrones que están en orbitales f.

Tabla 5
Contenido de electrones en la subcapa f para los cationes de los lantánidos. Son trivalentes al igual que escandio e itrio, aunque algunos también pueden presentar divalencia o tetravalencia.

ESTRUCTURA: [XENON] 4F N	LANTANO	CERIO	PRASEODIMIO	NEODIMIO	PROMECIO	SAMARIO	EUROPIO	GADOLINIO	TERBIO	DISPROSIO	HOLMIO	ERBIO	TULIO	ITERBIO	LUTECIO
Oxidación: +3	$4f^0$	$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
Oxidación: +2								$4f^7$							$4f^{14}$
Oxidación: +4		$4f^0$								$4f^7$					

Fuente: Lucas *et al.* (2015).

Los orbitales 4f parcialmente ocupados quedan escondidos tras los 6s y 5p, de menor energía pero mayor

tamaño (figura 9). Al aumentar el número de protones del núcleo desde el lantano al lutecio, la atracción de los electrones f por el núcleo es mayor y dentro de los lantánidos ocurre lo que se conoce como la "contracción lantánida". El tamaño de los iones trivalentes decrece progresivamente desde el lantano con un radio iónico de 115 picómetros (un metro mide un billón de picómetros) hasta el lutecio con 93 picómetros. Ello ilustra el carácter interno de los orbitales 4f, que no se expanden con la adición de electrones y hacen químicamente mucho más parecidos entre sí a los lantánidos. Escandio e itrio tienen 81 y 93 picómetros de radio iónico, respectivamente. El itrio se encuentra en la naturaleza en los mismos minerales que los lantánidos y presenta propiedades semejantes debido a un radio iónico igual al del lutecio. El escandio tiene un radio iónico algo menor y resulta algo menos similar a los lantánidos.

Después de un largo camino, los químicos, con la colaboración de su ciencia hermana la física, pueden explicar la gran similitud entre las propiedades químicas de las tierras raras. El sistema periódico y la estructura electrónica de los elementos lo hacen posible de una manera muy elegante. Se comprenden ahora las dificultades que tenían los químicos y mineralogistas, en Suecia inicialmente y luego en el resto de Europa, para separar e identificar las tierras raras. En disolución ácida los lantánidos están normalmente presentes como iones +3 y al cambiar las condiciones a básicas precipitan como hidróxidos. Debido a que sus iones tienen radios levemente diferentes, la energía de la red de sus sales y las energías de hidratación de los iones son ligeramente distintas, lo cual dará lugar a una pequeña diferencia en la solubilidad que resulta crítica para la separación y purificación de las tierras raras. La cristalización fraccionada, con los medios del siglo XIX, era el mejor camino para separarlas.

Los problemas continúan: no hay consenso sobre la colocación de los lantánidos en las tablas periódicas

La colocación de los lantánidos en una tabla periódica fue problemática desde sus inicios con Mendeleiev. Posteriormente, en el siglo XX, la posición en las diferentes tablas periódicas que fueron apareciendo difirió mucho. La mayoría de ellas los colocaban en una fila aparte. Hoy en día, la versión comúnmente utilizada es la propuesta por la IUPAC con los lantánidos y actínidos separados en la parte inferior de la tabla periódica. En ella, los 15 elementos de los lantánidos empiezan por el lantano y terminan en el lutecio. Sin embargo, hay un grupo de científicos que apoya otro tipo de tablas periódicas que solo sitúan aparte 14 elementos, esto es, comenzando por el cerio, pues el lantano no tiene electrones en orbitales f. Otro grupo mantiene la separación de 14 elementos pero abarcando del lantano al iterbio. Se basan en que el lutecio con la subcapa f completa tiene un electrón en un orbital d, debiendo situarse en la columna del escandio e itrio en vez del lantano. Entonces, por su configuración electrónica, el lutecio sería un metal de transición: el primero del grupo d. Las propiedades físicas semejantes entre escandio, itrio y lutecio, por ejemplo el punto de fusión y la estructura cristalina, favorecen este punto de vista. A mayor disparidad, el orden de llenado electrónico, regla de Madelung, sitúa al lantano como el primero de los lantánidos pero no sigue dicha regla (tabla 4): el lantano presenta un electrón en un orbital d (metal de transición) y ninguno en uno f (metal de transición interna). En consecuencia, existe una controversia sobre dónde colocar el lantano y el lutecio. Por ello la discusión científica sobre los lantánidos y su disposición en una tabla periódica no está terminada. Es la llamada "crisis de 2010".

La ley periódica requiere que los elementos del sistema periódico estén ordenados siguiendo su número atómico. Recientemente, mediante esa condición, el químico sudafricano Michael Laing propone una tabla periódica (figura 10) no convencional reposicionando los lantánidos. Busca asimismo que queden reflejadas tantas propiedades químicas como sea posible. En la tabla de Laing se enfatizan los estados de oxidación dividiéndolos en tres grupos: europio e iterbio se emplazan debajo del bario con quien comparten un estado de oxidación +2; lantano, gadolinio y lutecio lo hacen bajo escandio e itrio con estados de oxidación +3; cerio y terbio se hallan entre circonio y hafnio compartiendo estado de oxidación +4. Además, el prometio cae junto al tecnecio, ambos radiactivos y extremadamente escasos en la naturaleza. Esta organización por tríadas contiene una estructura clásica de Mendeleiev a la que se suma Laing siguiendo propiedades físicas y químicas.

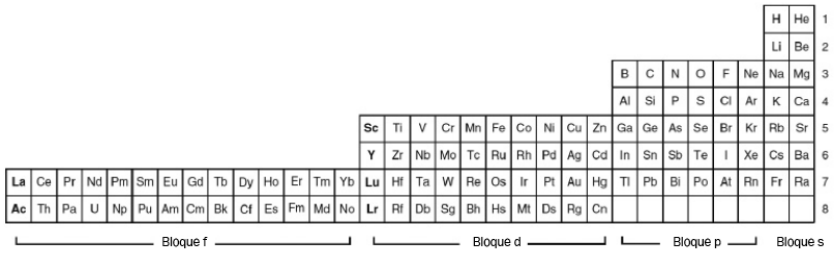
FIGURA 10
Sección de la tabla periódica propuesta por Laing. En gris se destacan los elementos de los grupos que contienen las tierras raras.

4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe
38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru
56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm
63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm
70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os
88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu
95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md
102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs

FUENTE: ADAPTADO DE LAING (2005).

Tal como recogen Pieter Thyssen y Koen Binnemans en su publicación[30], la disposición del lantano y lutecio, junto con actinio y lawrencio, sus homólogos de los actínidos, es problemática y proponen la tabla periódica de la figura 11. Ambos autores consideran que aquellas tablas con los lantánidos en fila aparte, como sugiere la IUPAC, minimizan su relevancia; por el contrario, las tablas largas como la que plantean conceden igual importancia a los diferentes bloques (s, p, d y f). Los lantánidos quedan situados en el bloque f (lantano-iterbio), con el lutecio acomodado en el bloque d, bajo escandio e itrio.

FIGURA 11
Tabla periódica de escalón izquierdo (*left-step*). Sigue el orden creciente de número atómico, cumple con la regla de Madelung y sitúa los elementos de las tierras raras en los bloques f (lantano-iterbio) y d (escandio, itrio y lutecio).



FUENTE: BASADA EN THYSSEN Y BINNEMANS (2011).

CAPÍTULO 3

Quién es quién entre las tierras raras: aplicaciones en la vida cotidiana

> “El primero de mis servicios a la patria, la ciencia; el segundo, la enseñanza; el tercero, la industria”.
>
> Dmitri Mendeleiev (1834-1907),
>
> padre de la tabla periódica

“Lo que tenga se iluminará como un árbol de Navidad”, dice la doctora Alison cuando su colega Eric va a inyectar en una vena de la paciente un contraste que contiene gadolinio. La enferma no respondía a la radioterapia, tras un diagnóstico de tumor cerebral, y James había desafiado al misántropo y ególatra doctor Gregory House para que resolviese el caso. Desconfiando de que fuese un tumor, iban a realizarle una resonancia magnética del cerebro. La localización precisa de un tumor es clave. No es conveniente abrir el cráneo u otra parte del organismo humano y hurgar hasta encontrar el tumor. El método más poderoso de diagnóstico lo ofrece una imagen por resonancia magnética nuclear (MRI, por sus siglas en inglés). El gadolinio es el componente fundamental en los materiales de contraste usados habitualmente en ese tipo de exámenes.

Es corriente hoy en día lo que hace años era ciencia ficción: ver en un hospital introducir el cuerpo de un paciente dentro de un instrumento MRI con sus potentes y escondidos electroimanes. El funcionamiento de un equipo MRI se basa en que alrededor del núcleo atómico de algunos isótopos, el campo magnético se haya ligeramente alterado por los electrones que le rodean. Ello ocurre con una intensidad diferente si estos electrones han sido cedidos o compartidos con otros átomos. El isótopo más abundante del hidrógeno, que contiene un único protón y ningún neutrón, resuena magnéticamente de manera diferente cuando se introduce en un campo magnético generado por electroimanes si el hidrógeno está unido al oxígeno del agua o al átomo de carbono de una proteína.

Todos los tumores tienen contenidos de agua ligeramente diferentes lo

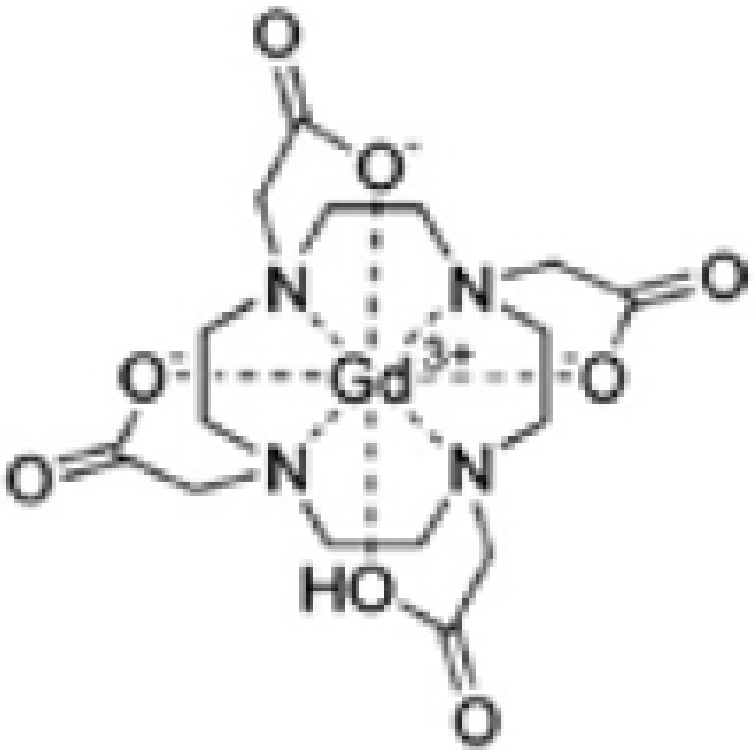
que queda reflejado en la imagen de MRI. Sin embargo, la señal es muy débil y se aumenta inyectando un compuesto trivalente de gadolinio que incrementa el contraste entre los tumores y los tejidos normales. El gadolinio está situado en medio de la fila de los lantánidos y tiene por ello el máximo número de electrones desapareados, siete, pudiendo magnetizarse con mayor intensidad que ningún otro elemento químico. Cada electrón desapareado se comporta como un minúsculo imán que, sometido a la influencia de un campo magnético, se orienta paralelamente a las líneas de fuerza.

Cuando se introduce en el cuerpo, el gadolinio se acumula en el tejido y altera las propiedades magnéticas de las moléculas de agua cercanas, por lo que hace que brillen en las imágenes de resonancia magnética. Las imágenes mejoran mucho y a los médicos les resulta más fácil localizar los tumores pequeños. El tiempo que ha de permanecer el paciente dentro del aparato de MRI es menor, por lo que se reduce su estrés y aumenta el número de pacientes que se pueden atender. Anualmente se hacen en torno a 70 millones de exploraciones por MRI. En España hay cerca de 800 equipos funcionando. La sociedad ya ha integrado este elemento de las tierras raras como algo rutinario en sus necesidades. El catión de gadolinio es medianamente tóxico y debe utilizarse unido a compuestos orgánicos complejantes para evitar su liberación dentro del organismo. Rodean el gadolinio pero dejan una vía de acceso a la molécula de agua (figura 12).

La agencia norteamericana reguladora de la administración de medicamentos (FDA) aprobó el gadolinio como medicamento seguro en 1988, año de su introducción en el mercado farmacéutico. No obstante, se han detectado algunos casos de reacción alérgica. Eso es lo que ocurre en la citada escena de la serie *House*. El gadolinio complejado es altamente estable y el paciente examinado lo excreta en 24 horas a través de los riñones, en la orina. La FDA solicitó en 2007 que los etiquetados de todos los agentes de contraste basados en gadolinio advirtieran de su riesgo en pacientes con enfermedades renales o hepáticas. Actualmente están en revisión los riesgos que el gadolinio puede causar en el cerebro. Por este motivo, la Agencia Europea de Medicamentos propuso en 2017 la suspensión de varios agentes de contraste comerciales basados en el

gadolinio.

FIGURA 12
Estructura química de un agente de contraste comercial (ácido gadolínico) aprobado por la Unión Europea. El gadolinio en posición central tiene un único acceso libre para la molécula de agua.



FUENTE: HTTPS://WWW.CHEMATECH-MDT.COM/IMAGING-CONTRAST-AGENTS/

El gadolinio excretado llega disuelto en las aguas residuales urbanas a las plantas de depuración, incapaces de retener compuestos muy estables e inertes, y termina en las aguas continentales o marinas. Es otro fármaco entre los nuevos contaminantes de reciente introducción en el ambiente, cuya presencia no está regulada. Las grandes urbes son su fuente, habiéndose detectado ya contaminación, por ejemplo, en la bahía de San Francisco, en los Grandes Lagos norteamericanos o en el río Rin. Es, posiblemente, el elemento de las tierras raras con mayor aporte antropogénico al ambiente. Se están estudiando los efectos sobre los seres acuáticos, habiéndose detectado recientemente toxicidad en organismos marinos como bivalvos y erizos.

Los equipos donde se introduce al paciente para una MRI guardan otro

secreto: el holmio. Cuando se coloca este elemento de las tierras raras en un campo magnético, sus átomos se alinean con el campo y juntan sus líneas de fuerza, así intensifican ese campo. Las máquinas de MRI suelen usar polos de holmio para obtener imanes más fuertes; de ahí que pidan que los pacientes se quiten todos los objetos de metal por el gran campo magnético al que estarán sometidos.

La aplicación médica del gadolinio como contraste es su principal utilidad hoy en día. Hay otras en desarrollo. El gadolinio puede absorber neutrones, tornándose ligeramente radiactivo y, al desintegrarse, matar el tejido situado a su alrededor. Ello abre un nuevo camino a los oncólogos para realizar ataques selectivos a tumores con precisión quirúrgica sin la necesidad de cirugía. Cuando se expone el gadolinio a un haz de neutrones ocurre una reacción de fisión limitada. Esta propiedad radiactiva del gadolinio se aprovecha en la técnica de diagnóstico conocida como radiografía por neutrones, que proporciona imágenes similares y complementarias a las de rayos X. La radioscopia por neutrones se usa comúnmente en el control de calidad para diversos dispositivos en las industrias nuclear y aeroespacial, y en la de fabricación de explosivos de alta fiabilidad.

Los lantánidos no se consideran elementos esenciales para la vida, pero pueden interaccionar con biomoléculas como polisacáridos y proteínas. Los cationes trivalentes de los lantánidos tienen un volumen atómico similar al catión divalente del calcio, por lo que pueden intercambiarse. Ello permite realizar pruebas espectroscópicas en los sitios donde normalmente está presente el calcio en el organismo, con aplicaciones óseas terapéuticas. Otras posibilidades médicas en desarrollo aprovechan las propiedades de luminiscencia de los lantánidos para bioensayos.

Las tierras raras, fármacos tras su descubrimiento

Viajando al pasado de las tierras raras, el primer uso práctico que se les buscó fue en aplicaciones médicas. Ekeberg, en 1797, notó que el óxido de itrio tenía un sabor dulce y sugirió, sin ninguna evidencia, que podría ser un medicamento eficaz. Probar el sabor de las nuevas sustancias que se descubrían no era algo extraño entre los químicos del siglo XVIII, aunque

hoy en día se considere una insensatez. El químico sueco Scheele tenía ese peligroso hábito. Fue la posible causa de su muerte prematura, un envenenamiento.

Hubo de pasar medio siglo hasta que el cerio entró en la escena farmacéutica como antiemético. Sir James Simpson, famoso médico escocés y profesor en la Universidad de Edimburgo, informó en 1854 que había obtenido buenos resultados con el oxalato de cerio en una variedad de desórdenes digestivos que iban desde la indigestión hasta los vómitos en embarazadas. En aquella época, el oxalato de cerio seguramente contenía otras tierras raras, ya que no era posible una buena purificación. La aplicación de esta sal, incluido para el mareo en los viajes en barco, se extendió por Europa y América. A principios del siglo XX hubo diversidad de opiniones sobre su efectividad y cayó en desuso de manera tan rápida como progresó inicialmente. No existen unas razones claras para la aplicación de sales de cerio como fármaco que impida el vómito o la náusea. Posiblemente evitaba la irritación gástrica, formando un revestimiento insoluble sobre el estómago.

Durante esos años se siguieron buscando utilidades médicas al observar que los lantánidos inhibían el crecimiento de microorganismos. Después de tratar de administrarlas infructuosamente contra la tuberculosis y la lepra, fue de nuevo el cerio, esta vez como nitrato, el que consiguió un sitio en la farmacopea: el tratamiento de las infecciones que suelen acompañar a quemaduras extensas en la piel. Aún se utiliza en cremas. También han tenido éxito los antiinflamatorios basados en compuestos con samario para administrarlos por vía tópica o en gárgaras. En la década de 1920 se descubrieron en la Universidad de Florencia las propiedades anticoagulantes de los lantánidos. En 1950 se introdujeron en el mercado los basados en neodimio. El coste actual de las tierras raras ha penalizado su producción para el tratamiento de la trombosis, siendo sustituido por la heparina, mucho más barata.

Primera aplicación industrial de las tierras raras

Tres periodos caracterizan la historia de las tierras raras: descubrimiento, estudio y aplicaciones. Desde su inicio, las diferentes actividades llevadas a

cabo con las tierras raras entremezclan temporalmente estudios científicos, aplicaciones técnicas y usos industriales, por ello en las publicaciones no suelen coincidir exactamente los tres periodos de su historia. Aquí se contempla 1947 como fecha en la que termina el periodo inicial, predominantemente científico, con el anuncio del hallazgo del último elemento de los lantánidos: el prometio. Desde 1787 hasta 1947 se fueron descubriendo todas las tierras raras, su posición en el sistema periódico, el porqué de su singularidad y tres importantes aplicaciones comerciales relacionadas con la luz. Un segundo periodo comprende hasta 1969, momento en el que se desarrollaron los métodos de separación de las tierras raras que consiguieron un 99,99% de pureza. Entonces la progresiva mejora en su purificación permitió estudiar nuevas propiedades físico-químicas como el efecto láser y las aplicaciones en magnetismo y óptica. Finalmente, se llega al periodo de expansión, o edad dorada, durante el cual los elementos de las tierras raras se incorporan a la vida cotidiana. El número de aplicaciones incrementa rápidamente y su minería e industria producen grandes ganancias.

Esa clasificación no es óbice para que, durante el periodo inicial, cien años después del descubrimiento del itrio, Auer iniciara un exitoso camino comercial con la primera aplicación industrial de las, por entonces misteriosas, tierras raras. Estaba basada en dos patentes para lámparas incandescentes de gas. A diferencia de otros científicos, Auer, descubridor del praseodimio y del neodimio, era un brillante hombre de negocios. En su época, el medio de iluminación normal en los hogares y las calles era el gas. La intensidad de la luz de gas dependía de la mezcla de los hidrocarburos que ardían. Desde 1826, cuando el ingeniero Thomas Drummond realizó los primeros ensayos calentando hasta la incandescencia un cilindro de cal, se habían buscado infructuosamente soluciones para mejorar el alumbrado público estrenado en Londres y París en 1818 y en Madrid en 1832.

La exposición sobre la electricidad celebrada en París en 1881 causó la impresión de que el alumbrado por gas había llegado a su fin. Durante esos años Auer discurría sobre un diseño de lámpara en la cual los óxidos de tierras raras situados cerca de la llama sirvieran para intensificar la luz. El planteamiento de Auer partía de sus estudios de química bajo la dirección

de Bunsen en Heidelberg, donde vio que la presencia de metales podía variar el color de la llama del mechero Bunsen. Patentó en 1885 una camisa de lantano-circonio que incrementaba la luz de las lámparas de gas, pero no gustó a los usuarios pues proporcionaba una luz verdosa. Después de varias pruebas obtuvo otra camisa hecha esta vez con tela de algodón saturada con nitrato de torio (elemento perteneciente a los actínidos) y cerio. Tras quemar la tela quedaba una red de óxidos de ambos elementos en una proporción de 99 a 1. Formaban una frágil cáscara que, suspendida de hilos metálicos sobre la llama de una lámpara de gas similar a la del mechero Bunsen, proporcionaba una intensa luz blanca. La superficie de la camisa, al enfundar la zona más caliente de la llama de gas, en torno a 2.000 ºC, aprovechaba al máximo su calor. El óxido de torio acumula esa energía calorífica que emitiría mayormente como radiación infrarroja si no estuviese presente el óxido de cerio. Al estar, este óxido absorbe la radicación infrarroja y emite una luz visible cálida e intensamente brillante. Había nacido la *Auerlicht*, luz de Auer. La patentó en 1891 y el día 4 de noviembre de ese año nació la primera aplicación industrial de las tierras raras: la iluminación en el exterior del café Opern en Viena.

El invento de Auer de iluminación por incandescencia, emisión de luz por calor, era rentable frente a la incipiente luz eléctrica. El descubrimiento de Auer dio un nuevo impulso al gas que le permitió mantener durante un tiempo su ventaja sobre el novedoso alumbrado eléctrico. Bombay fue la primera ciudad en introducir la iluminación pública inventada por Auer. En Alemania también triunfaba ese alumbrado en las calles de Berlín y Stuttgart. En el Imperio austrohúngaro cerca de 90.000 camisas Auer se vendieron en Viena y Budapest en 1892. El París de 1894 tenía instalados 150.000 *Auerlicht*. En la España de 1896 se comercializaron los mecheros Fénix para mejorar la iluminación por gas; estos eran de incandescencia tipo Auer, fruto de una patente del empresario alemán Leon Ornstein. Se fabricaron y utilizaron en la Escuela de Artes y Oficios de Madrid y en algunos teatros y cafeterías.

La gadolinita y la bastnäsita suecas fueron el suministro de tierras raras y torio. La mina de Bastnäs produjo 4.500 toneladas de cerio entre 1875 y 1888 y la demanda de torio disparó su coste hasta diez veces su precio

previo. Ante la escasez se buscaron nuevos recursos. Un nuevo mineral, la monacita, un fosfato de tierras raras y torio, llenó de abundancia la industria de Auer. Las operaciones con la monacita descubierta en 1887 en las arenas de las playas de Carolina fueron asumidas por la Welsbach Light Company de Nueva York. Por otra parte, el German Thorium Syndicate, junto con la Austrian Welsbach Company, controlaron la exportación de monacita desde los placeres descubiertos en Brasil en 1905 y en la India en 1910. En 1913 se fabricaron 300 millones de lámparas Auer para lo que se procesaron 3.000 toneladas de arenas de monacita. Fue un éxito mundial. Tiendas, hoteles, hospitales, restaurantes, vagones de ferrocarril… se llenaron de una luz más intensa. Auer llegó a ser más conocido que Bunsen, pues mientras su mechero de laboratorio era solo famoso entre los científicos, la luz brillante de Auer llegaba a toda la sociedad. Fue objeto de numerosos honores, entre ellos, en 1901, el título de barón von Welsbach, concedido por el emperador Francisco José de Austria. Como lema eligió *Plus Lucis* (‘más luz’), el motivo de su fama y fortuna.

Un estudio sobre la incandescencia publicado en España en 1901 señala que la iluminación eléctrica es ventajosa sobre la de gas por su instalación sencilla y limpio funcionamiento, sobre todo para interiores como teatros, pues “no vician la atmósfera, no dan calor y ocupan poco sitio”[31]. Destaca la utilidad del invento de Auer para pequeñas poblaciones, el ferrocarril, balnearios y otros edificios aislados. Sean de alcohol o petróleo, pueden utilizar “la camisa de incandescencia de tierras raras de Auer”[32]. Sin embargo, el coste de la luz eléctrica era el doble que el de la luz de Auer. Pese a la competencia eléctrica, la urbe madrileña de 1921 todavía mantenía una notable iluminación por gas.

El triunfo del *Auerlicht* sobre la luz eléctrica se fue apagando en la década de 1920, a pesar de que el mechero de Auer siempre ofreció la luz más intensa. Las empresas gasistas desplazaron su atención hacia otros usos del gas o se introdujeron en el mercado de la electricidad. Actualmente se sigue utilizando la camisa de Auer, por ejemplo, en linternas de camping gas portátiles con una vida de unas 50 horas. Su iluminación sigue siendo más intensa que la eléctrica. La luz proviene de la camisa de Auer, no de la llama, por lo que se puede reducir el consumo de gas sin perder

iluminación. En 1952, el 65% de la producción de torio en Estados Unidos se utilizaba en la fabricación de camisas de Auer. La fabricación de las camisas de algodón se ha mejorado haciéndolas más resistentes con un pretratamiento con fibras cerámicas y añadiendo berilio, que le proporciona una menor fragilidad. Se pueden comprar por Internet.

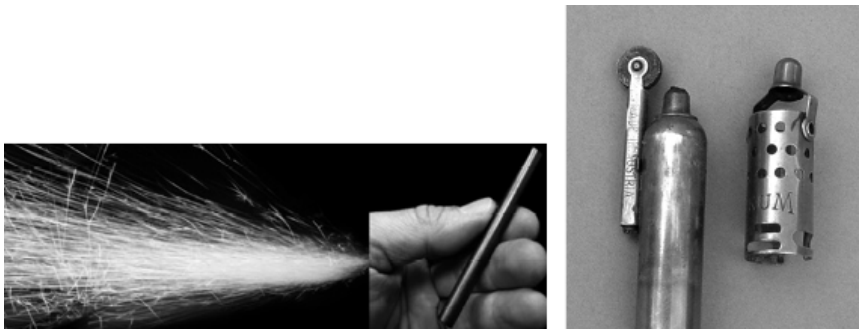
El torio es un elemento radiactivo, miembro del grupo de los actínidos, o elementos 5f, los cuales se consideran primos de los lantánidos, o elementos 4f. El torio, al igual que el cerio, tiene un electrón en orbitales f; por el contrario, el torio es un elemento radiactivo que produce, entre otros, gas radón-220 y radio-224, ambos radiactivos, que se emiten al aire y pueden ser inhalados si la camisa se usa en interiores. A partir de 1990 se ha comenzado a sustituir al torio por itrio, así se evita el riesgo radiactivo pese a que haya una pérdida del 20% en la luminosidad. La mitad de los 50 millones de camisas vendidas durante el año 2000 en Norteamérica aún contenían torio. En España el Consejo de Seguridad Nuclear ha verificado que las camisas que hay en el mercado no lo contienen.

De nuevo la inventiva del barón Von Welsbach

Durante su estancia en Heidelberg con Bunsen, Auer aprendió la aplicación de la electrólisis de sales fundidas para la separación de los metales presentes en las tierras raras. Le llamó la atención que en el borde del crisol electrolítico, donde el metal se aleaba con el hierro de los electrodos, saltaban chispas cuando se retiraba. Era algo que no ocurría con el hierro. Recordó ese fenómeno al fabricar las *Auerlicht* y se le ocurrió un posible uso para encender la luz en las lámparas de gas y además aprovechar los abundantes residuos de los minerales que utilizaba en la elaboración de las camisas Auer. Así, de la inventiva y el apasionamiento de Auer por las tierras raras surgió la palabra “pirofórico”, es decir, que sus virutas se incendian cuando se lima, rasca o pule, y otra patente, la piedra de mechero, una aleación de cerio con hierro para moderar su naturaleza pirofórica (figura 13). Tal y como explicaba el propio Auer en el texto de su patente concedida en 1904: “Se ha descubierto en las partículas de los metales que al arañar se desprenden con facilidad, se produce rápidamente su combustión en presencia de aire y pueden inflamar sustancias gaseosas, así

como otras sustancias y materiales inflamables, como una mecha de algodón impregnada en gasolina”[33].

FIGURA 13
Chispas producidas con el calor generado por la fricción de una barra comercial fabricada por United Nuclear. La barra contiene cerio (50%), lantano (25%), praseodimio (7%), neodimio (3%) y hierro (15%). A la derecha, mechero antiguo de gasolina que se prende con una piedra pirofórica inventada por Auer.



FUENTE: HTTPS://WWW.SLIDESHARE.NET/JORGEMINANO1/PRODUCTOS-IMCO

Las ganancias de Auer por su anterior invento le permitieron el triunfo de su nueva patente que fue duramente litigada. Auer obtuvo las mejores proporciones pirofóricas con una aleación que contenía un 70% de cerio y un 30% de hierro. A continuación, en 1907, fundó la compañía Treibacher Chemischen Werke para comercializar su invento, que cosechó otro enorme éxito. En 1908 fabricó cuatro millones de mecheros, que dejaron las cerillas en un segundo plano. Francia tenía en su país el monopolio sobre la fabricación y venta de cerillas. Se eliminó en 1910 por causa de los mecheros y entonces puso una tasa especial sobre los encendedores de bolsillo. En España se creó un carnet identificativo que certificaba el pago del impuesto, si no se podía mostrar se requisaba el mechero.

Lo práctico de los encendedores (figura 13) y su tenue llama destacó durante la Primera Guerra Mundial, ya que se había prohibido el uso de cerillas en las trincheras porque su brillo alertaba a los francotiradores. Esta patente fue la aplicación más importante para las tierras raras hasta mediados de la década de 1930 y dio paso a los diferentes modelos de encendedores tal y como los conocemos hoy con una rueda de acero y una piedra de ferrocerio. La siguiente guerra mundial traería el triunfo del

mechero Zippo, creado en Pensilvania en 1933 por George Blaisdell, inspirándose en un diseño similar austriaco. Actualmente se fabrican 12 millones de encendedores Zippo al año.

La tercera aplicación industrial también surgió de Auer. El arco voltaico proporcionaba una intensa luz generada al pasar la corriente eléctrica entre dos electrodos de grafito. Auer aumentó su intensidad con la adición de fluoruros de tierras raras como una mecha en el arco de luz. Aplicable a focos y, sobre todo, en las varillas de grafito de los arcos voltaicos. Generaban una luz más potente en los proyectores de películas de las salas de cine, que empezaban a prosperar a principios del siglo XX.

Durante el primer periodo en la historia de las tierras raras aún hubo otra aplicación particularmente llamativa, relacionada indirectamente con la luz, fruto del trabajo de Auer. Al pulir el cristal de las gafas con óxidos de cerio, estos reemplazaban a los de hierro y los cristales quedaban opacos. La marca alemana Neophan, el equivalente de Ray-Ban en Estados Unidos, fabricó gafas de sol y dispositivos de seguridad ocular. Muchas de las gafas de protección solar utilizadas por esquiadores, cazadores o deportistas en los años treinta, y posteriormente los pilotos de la Luftwaffe, marinos de guerra y conductores del ejército alemán en la Segunda Guerra Mundial, fueron producidas por Neophan. Ahora son piezas de coleccionista.

Las variadas aplicaciones de las tierras raras

Las tierras raras tienen como usuarios finales múltiples sectores industriales. Se emplean en metalurgia para aditivos y aleaciones, en automóviles híbridos para motores y baterías, y en los diésel para catalizadores de humos. La empresa Toyota precisa de 10.000 toneladas anuales de tierras raras para sus coches híbridos. También son necesarias en electrónica para ordenadores, móviles, audio, baterías y pantallas de cristal líquido; en la industria química para procesos catalíticos; en vidrio como aditivos y para pulido; en imanes para aumentar su potencia; en imágenes de resonancia magnética; en energías limpias para turbinas eólicas; en los hogares para electrodomésticos e iluminación; e igualmente en múltiples aplicaciones militares.

Hasta 1965, la demanda comercial de tierras raras era poca y la atendían

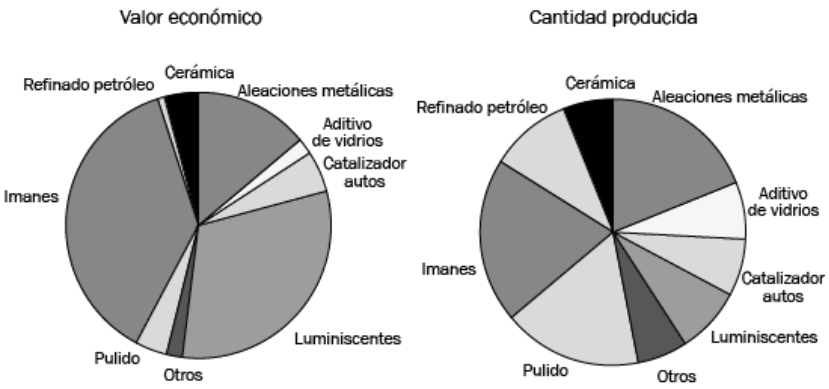
principalmente los depósitos en explotación que se hallaban en India, Brasil y Sudáfrica. Durante el tercer periodo en la historia de las tierras raras hay una necesidad creciente de ellas. La comercialización de los televisores en color en la década de 1960 disparó la explotación de europio. Las invenciones sucesivas de los microprocesadores (1971), imanes con tierras raras (1966-1983), Internet (1981), teléfonos móviles (1991) y teléfonos inteligentes —*smart*— (2005) irían aumentando la demanda de tierras raras. Crece anualmente entre el 3,7 y el 8,6%.

El primer periodo en la producción de las tierras raras estuvo dominado desde el siglo XIX por los placeres de monacita. Su predominio terminaría bruscamente en 1964 para dar paso a bastnäsita de la mina de Mountain Pass, en California, que contiene un 0,1% de europio. Esta mina convirtió a Estados Unidos en el líder de la producción mundial de tierras raras hasta 1984. Entonces, la caída de precios por la explotación de las minas chinas no hizo rentable la mina norteamericana. En torno al 96% de los elementos de las tierras raras se producen en China, país que domina el mercado actual.

La necesidad de las tierras raras en la sociedad actual es fruto de tres propiedades: magnéticas, ópticas y químicas. Aunque las características químicas de las tierras raras son muy parecidas, no lo son sus propiedades físicas, lo que explica la especificidad de sus aplicaciones. Las similares propiedades químicas favorecieron su desarrollo comercial. Cuando un elemento se necesita para un determinado empleo, este ha de aislarse de las demás tierras raras, pues en sus minerales aparecen conjuntamente, así otras tierras raras quedan disponibles para su estudio y la búsqueda de nuevas utilidades. Los variados usos y sus mezclas hacen complicado estimar las cantidades de tierras raras que se manufacturan en cada sector (figura 14). La mayor parte de la producción se usa en catalizadores, imanes y aleaciones, abarcando un 60% del total. En términos de valor económico, son imanes y luminiscencia (pantallas LCD, lámparas, láseres y fibra óptica, por ejemplo) los que generan un 70% de las ganancias.

FIGURA 14
Distribución de los usos de las tierras raras según su producción y valor económico. La fabricación de imanes domina en ambos. Los luminiscentes tienen la mejor relación

valor/producción (≈ 4).



Fuente: Basado en Jha (2014).

Un ejemplo paradigmático son los teléfonos móviles (figura 15), indispensables en nuestra vida cotidiana. Un teléfono inteligente puede contener hasta 62 metales diferentes entre los cuales están, al menos, ocho de las tierras raras y, si se consideran los diferentes modelos, se alcanzarían a juntar todas menos el radiactivo prometio. A las tierras raras se deben los colores vivos de las pantallas, los altavoces y auriculares pequeños, la vibración que avisa… Otro ejemplo es el escandio que, aunque se usa principalmente para la investigación, tiene diversas salidas: aleaciones con aluminio para componentes de la industria aeroespacial y para equipos deportivos (cuadros de bicicletas, cañas de pescar, ejes de hierro para golf y bates de béisbol) porque tiene una densidad casi tan baja como el aluminio y un punto de fusión mucho más alto. El yoduro de escandio se añade a lámparas de vapor de mercurio para reproducir eficientemente la luz solar en los estudios de la industria de cine, televisión y estadios deportivos. No hay que olvidar la utilidad de samario, europio, gadolinio, disprosio y holmio en reactores nucleares. Aunque la industria nuclear está basada casi exclusivamente en el uranio, emplea algunas tierras raras para moderar las reacciones y cerrar herméticamente los reactores.

Figura 15
Elementos de las tierras raras habituales en un teléfono móvil.

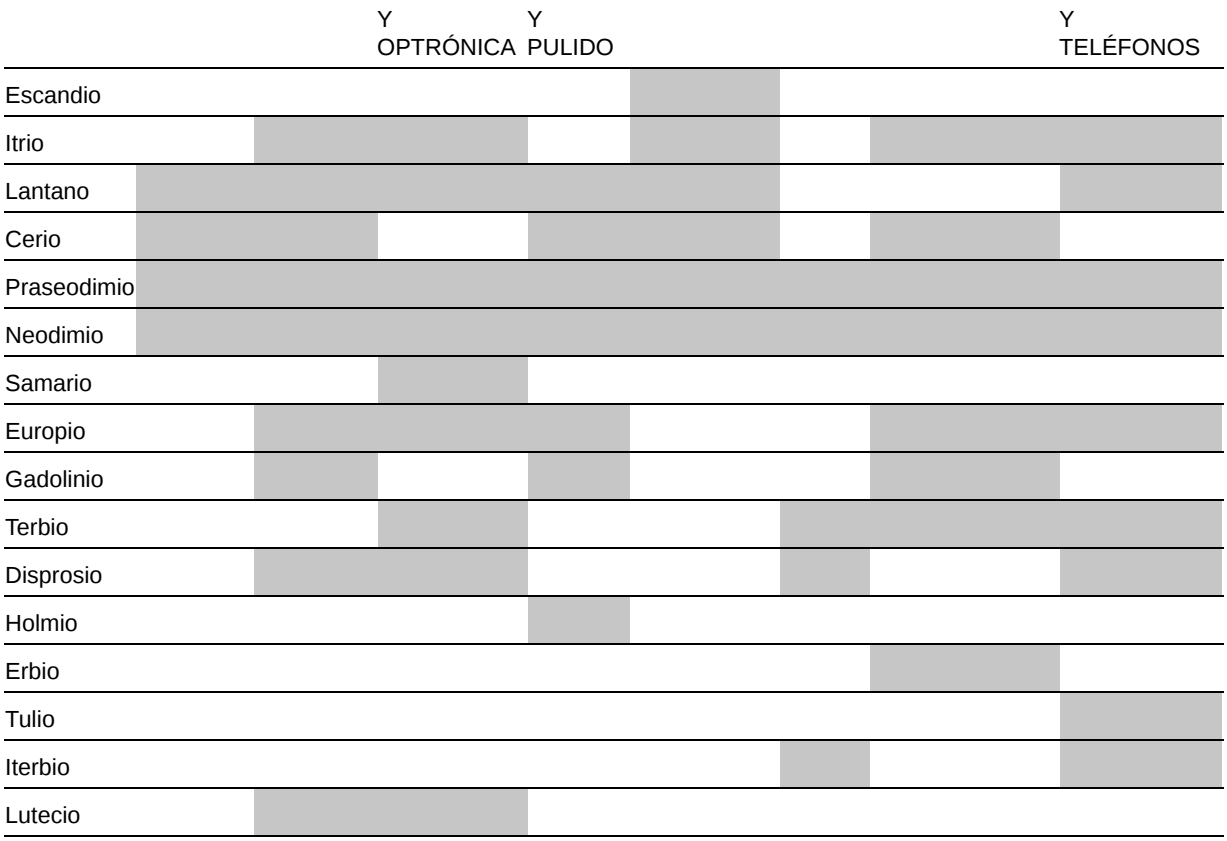
Fuente: Elaboración propia.

Resulta obvio que las tierras raras son indispensables en el siglo XXI para las aplicaciones de alta tecnología comunes dentro del estilo de vida actual, al igual que para conseguir el paso hacia una economía con bajo consumo de combustibles fósiles donde las tierras raras están siendo claves en la fabricación de nuevos generadores eléctricos y motores.

Vista la gran variedad de servicios ofrecidos actualmente por escandio, itrio y lantánidos, se puede pensar que la lámpara maravillosa de Aladino estaba hecha con tierras raras (tabla 6).

Tabla 6
Principales usos industriales (fondo gris) para los elementos de las tierras raras. El mayor consumo se debe a la fabricación de imanes.

CATÁLISISCERÁMICAMILITAR VIDRIO ALEACIONESIMANESLUMINISCENTESINFORMÁTICA



Fuente: Basado en Bleiwas y Gambogi (2013) y Zepf (2013, 2014).

Aplicaciones químicas

Las aplicaciones químicas comprenden las médicas, las metalúrgicas y las catalíticas. Estas últimas abarcan desde catálisis diversas hasta el refinado del petróleo y los convertidores catalíticos de los automóviles. Las actividades químicas consumen algo más de la mitad de las tierras raras que se obtienen de sus minerales. Dentro de ellas, la metalurgia y sus aleaciones representan, a su vez, la mitad de esa mitad y son expuestas en un apartado diferente.

Un catalizador químico es una sustancia química que aumenta el rendimiento o la velocidad de una reacción química. Cuando Estados Unidos entró en la Segunda Guerra Mundial, el craqueo catalítico, al proporcionar mayores rendimientos, sustituyó al térmico. El motivo era las ingentes necesidades de combustible para la armada al igual que el consumo de olefinas en la obtención de gasolina para vehículos, tanques y aviones. Las olefinas son muy escasas en los combustibles fósiles y se obtienen por la rotura, es decir, craqueo, de los hidrocarburos del petróleo

mediante catalizadores. Los antiguos catalizadores de zeolitas (silicatos de aluminio), cuyo carácter ácido activa la rotura del enlace entre átomos de carbono, incluyeron en su red cristalina una pequeña cantidad de cationes de tierras raras. Estos rebajan la temperatura de craqueo y se distinguen por su estabilidad térmica, necesaria pues el proceso ocurre a 450-500 ºC. La proporción entre diferentes tierras raras varía según la industria dueña de alguna de las 600 refinerías instaladas ahora en nuestro planeta. En ese proceso clave para la industria petroquímica el lantano destaca entre las tierras raras, ya que sus ventajas son que aumenta el rendimiento un 10%, previene la desactivación del catalizador, aísla y retira metales contaminantes, y controla la selectividad de la zeolita sobre las olefinas.

El lantano y, especialmente el óxido de cerio, pueden disminuir la contaminación por los gases de poscombustión expulsados a la atmósfera desde los tubos de escape de los automóviles. Los motores de explosión diésel pueden emitir hidrocarburos no quemados, entre ellos insaturados cancerígenos, el venenoso monóxido de carbono, que anula el transporte de oxígeno por la hemoglobina de la sangre, y los tóxicos óxidos nitrosos, que pueden causar bronquitis o neumonía. En la década de 1990 se desarrollaron catalizadores que contienen platino, paladio, rodio y óxido de cerio depositado sobre aluminio y óxido de lantano. El resultado es neutralizar esas emisiones nocivas convirtiéndolas en dióxido de carbono, gas nitrógeno y vapor de agua hacia la atmósfera. Posteriormente se han introducido en el mercado nuevos catalizadores conteniendo cerio en los filtros de partículas. Se facilita así la combustión de hollines en el filtro al disminuir su temperatura de combustión. Este gran avance evita la expulsión del 99% de hollines.

La función del cerio sobre partículas orgánicas tiene una aplicación casera: evitar la desagradable labor de limpieza de los restos de grasa en los hornos. Son los llamados hornos pirolíticos que incorporan de serie un programa de autolimpieza. El interior del horno se halla recubierto con un esmalte especial que contiene cerio. Este metal cataliza a altas temperaturas la descomposición de los restos de grasas y alimentos que puedan quedar en su interior en dióxido de carbono y vapor de agua. Las aplicaciones catalíticas de las tierras raras son limitadas pero tienen muchas

posibilidades futuras de cara a las reacciones químicas de combustión y a las síntesis orgánicas. Por ejemplo, la fabricación de neumáticos o la síntesis de hidrocarburos a partir de metano.

Una aplicación química inesperada y poco conocida es la de fertilizantes. Debido a una abundancia local, desde 1980 en China se emplean las tierras raras como abono dispersando en los campos una disolución ligeramente ácida de nitrato de tierras raras. Ninguna tierra rara en particular parece tener una acción específica pero han notado aumentos entre el 5% y el 20% en la producción de trigo, arroz, té, algodón y caña de azúcar. Se piensa que los iones de los elementos de las tierras raras al tener radios semejantes al calcio influyen de alguna manera en el metabolismo de esas plantas. Igualmente curioso resulta el interés creciente en comparar la presencia de tierras raras entre suelos y uvas de regiones vinícolas. Ocho artículos científicos se han publicados al respecto durante los diez últimos años. En la búsqueda de tierras raras como marcadores del origen de vinos, llevada principalmente en Italia, los enólogos han observado que se acumulan más en hojas y pieles, pasando luego a los residuos tras el prensado. Por ello las proponen para distinguir entre variedades de uvas al igual que para identificar el origen geográfico del vino, a pesar de que científicos chinos han señalado para sus vinos una buena correlación entre uvas y suelos, pero baja entre vinos y suelos.

Aplicaciones metalúrgicas

Las aplicaciones de las tierras raras en metalurgia no precisan de una gran pureza. Normalmente se utilizan lantano, cerio, preseodimio o neodimio en aleaciones, donde refuerzan su estabilidad y propiedades, en células de combustible y en baterías eléctricas (figura 16). Este tipo de aplicaciones nació con el *mischmetall*, palabra alemana que significa ‘mezcla de metales’. No es una mezcla precisa, contiene unas proporciones variables de tierras céricas: 45-50% de cerio, 25% de lantano, 15-20% de neodimio, 5% de praseodimio y pequeñas cantidades de otras tierras raras. Por esa causa también se le conoce como *mischmetall* de cerio, o *mischmetall* de tierras raras. No conviene olvidar que en muchas de sus aplicaciones las tierras raras son intercambiables, por lo que se evita el coste de separarlas.

En 1903 Auer había optimizado el procedimiento de electrólisis de una mezcla fundida de tierras raras anhidras para producir una aleación de *mischmetall* con un 30% de hierro. Hoy en día se fabrican unas 7.500 toneladas al año de esa aleación, la mayor parte para consumo de la industria automovilística coreana y japonesa. También se emplea en revestimientos refractarios, paletas de turbinas de alta velocidad, cubiertas protectoras, toberas de motores a reacción y herramientas de perforación petrolífera. Aparte de mecheros, el pirofórico *Auermetall* se aplica, sin diluir con hierro, como una fuente de chispazos para iniciar incendios y para efectos especiales en películas donde, por ejemplo, crea las estelas de chispas en las escenas de persecuciones de coches.

FIGURA 16
Interior de una batería NiMH de tipo AA.

1) TERMINAL POSITIVO; 2) RECUBRIMIENTO EXTERIOR METÁLICO (TERMINAL NEGATIVO); 3) ELECTRODO POSITIVO; 4) ELECTRODO NEGATIVO CON COLECTOR DE CORRIENTE (PARRILLA METÁLICA, CONECTADO AL RECUBRIMIENTO METÁLICO); 5) SEPARADOR (ENTRE ELECTRODOS).
FUENTE: WIKIMEDIA COMMONS.

Auer se dio cuenta de que podía tratar de separar las diversas tierras raras de un mineral usando procesos electrolíticos. Era el inicio de la industria de metales de tierras raras, los cuales podrían evaluarse para nuevas aplicaciones comerciales. En los años veinte del siglo pasado las tierras

raras fueron empleadas como aditivos y agentes de fortalecimiento, para atrapar el oxígeno y el azufre excedentes durante la fabricación de acero. Adicionando un 0,02% de *mischmetall* el acero dulce se hace más dúctil y resistente a la ruptura y formación de grietas. Posteriormente, las investigaciones sobre sus efectos revelaron que mejoraban las propiedades mecánicas, soldadura, resistencia a la corrosión por agua y alta temperatura al estabilizar el carburo de hierro. Este tipo de acero se usa en las canalizaciones petrolíferas. El interés por aleaciones con *mischmetall* en aceros y metales no ferrosos ha ido creciendo, a la par que la disponibilidad de tierras raras en el mercado. Actúan con poco coste retirando oxígeno, azufre u otros elementos perjudiciales en los aceros; en la formación de superficies activas para la producción de grafito nodular; en el tratamiento del acero por inclusión controlada de sulfuro; para endurecer el magnesio o para fijar oxígeno y sulfuro en metales ligeros; y en la producción de aluminio y cobre conductores.

Las aleaciones de tierras raras han dado lugar a los imanes permanentes, que se comentarán posteriormente dentro de las aplicaciones magnéticas, a baterías electroquímicas para dispositivos portátiles y almacenamiento de hidrógeno. Los científicos llevan años experimentando diferentes métodos de almacenar hidrógeno. Es posible mediante aleaciones lantano-níquel o *mischmetall*-níquel-aluminio-cobalto-manganeso. Los hidruros metálicos son muy atractivos para ello. Los depósitos de hidruros de tierras raras forman redes cristalinas con intersticios en los que puede quedar adsorbido hidrógeno (H2). En condiciones catalíticas apropiadas y a través de una ligera calefacción se desorbe después el hidrógeno, haciendo posible su utilización como combustible.

Las baterías de níquel e hidruro de metal se usan corrientemente como fuentes de energía. Tienen un cátodo hecho con níquel y un ánodo de *mischmetall*. Fueron introducidas en el mercado en 2005 como baterías recargables para la electrónica de consumo: ordenadores personales, teléfonos, MP3, equipos de audio, televisores, calculadoras, sistemas GPS corrientes, cámaras digitales, reproductores y grabadores de vídeos, y también para los vehículos de propulsión eléctrica e híbridos. Este tipo de batería aventaja a las de níquel-cadmio, a las que está sustituyendo. Aportan

el doble de energía, no son contaminantes y además se pueden recuperar los metales. Por ejemplo, la casa fabricante de coches Honda está aplicando un proceso de electrólisis de sales fundidas al óxido de tierras raras que extrae de las baterías. Honda afirma recuperar un 80% de los metales de ellos con una pureza suficiente para fabricar baterías nuevas.

Aplicaciones magnéticas

Así como las propiedades químicas de los elementos de las tierras raras son similares, las propiedades magnéticas involucran todos los electrones, no solamente los más externos, por lo que presentan una gran variedad de propiedades magnéticas. La principal aplicación es la de imanes permanentes, sobre todo cuando se requieren de pequeño tamaño y peso. Son necesarios para motores y generadores eléctricos, clasificación automática de basuras, técnicas de diagnóstico por resonancia magnética y miniaturizar la tecnología informática.

El magnetismo es un resultado del comportamiento colectivo de los electrones de un átomo. El momento magnético general en un átomo es la suma neta de todos los momentos magnéticos de los electrones individuales. Normalmente se anula cuando los orbitales electrónicos están llenos; es el diamagnetismo que presentan los cationes trivalentes del escandio, itrio, lantano y lutecio. Los demás iones de los lantánidos son paramagnéticos, debido a los electrones con espines desapareados, y sus campos magnéticos se orientan según el campo magnético exterior. Las propiedades magnéticas son una consecuencia directa de los orbitales 4f. Estos orbitales son internos (figura 9) y no participan en los enlaces químicos, al contrario de lo que ocurre con los orbitales d en los metales de transición. Los electrones desapareados en orbitales d responsables del magnetismo pueden participar en los enlaces químicos y sus momentos orbitales quedarían bloqueados por el campo cristalino de los átomos vecinos mientras que los electrones internos en los orbitales f son poco influenciables por dicho campo.

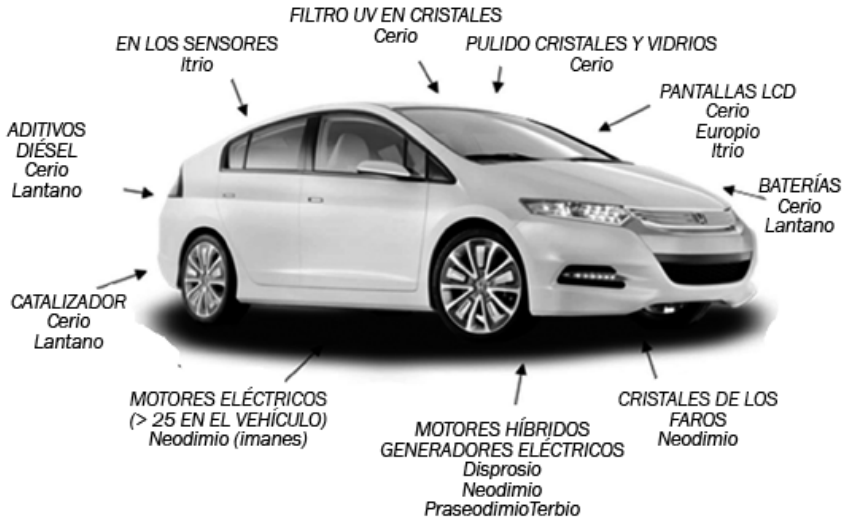
Por debajo de una temperatura crítica, la temperatura de Curie, los elementos paramagnéticos pueden alinearse espontáneamente y se convierten en ferromagnéticos. Para desalinearlos habría que aplicar un

campo con una orientación opuesta. Si este campo ha de ser muy intenso, se definen como imanes permanentes. Son de este tipo los imanes de samario-cobalto (temperatura de Curie: 720-800 ºC) y neodimio-hierro-boro (temperatura de Curie: 310-400 ºC). Estos últimos son los mejores para condiciones ambientales donde se necesite fiabilidad en el rendimiento, larga duración y resistencia en entornos difíciles tanto térmica como mecánicamente. Los de samario fueron la primera familia de imanes de tierras raras inventados. Posteriormente, en la década de 1980, aparecieron los de neodimio. ¡Dos imanes de neodimio se atraen lo suficiente para juntarse estando a una distancia de 30 centímetros! Por ello se usan para sujetar pendientes sin tener que perforar el lóbulo de la oreja o en brazaletes que no necesitan hilo para mantener unidas sus partes. Los imanes de neodimio comparados con los de samario son dos veces y media más potentes, estables con el paso del tiempo y de menor coste, pues el hierro es más abundante y barato que el cobalto. Los imanes de samario ya no son competitivos económicamente, pero se utilizan cuando se requieren temperaturas de operación entre 250 y 550 ºC y una mayor resistencia a la corrosión. No obstante, los imanes de neodimio se están mejorando y se suelen alear con terbio y disprosio para preservar sus propiedades magnéticas a altas temperaturas.

El consumo más importante de las tierras raras es la fabricación de imanes. En 2009 necesitó el 80% de la producción mundial de neodimio. El precio de este metal ha ido decayendo, hasta hacerse competitivo a finales del siglo XX, y sus imanes han sustituido en miles de aplicaciones a los tradicionales de aluminio-níquel-cobalto o hierro-cobalto-bario. Se usan en dispositivos electrónicos para amplificar señales de radiofrecuencia, generadores eléctricos para turbinas de viento, ventiladores, drones, cabezas de lectura de discos duros, imágenes por resonancia magnética nuclear, altavoces y auriculares, motores eléctricos, herramientas inalámbricas, servomotores, motores síncronos, motores de pasos o motores para automóviles tanto híbridos como eléctricos. Cada coche puede tener hasta 99 imanes con fines tan diversos como el ajuste de asientos, funcionamiento del limpiaparabrisas, apertura/cierre de ventanillas, cerradura de puertas, posicionado de retrovisores, alternadores, airbags y sensores (figura 17). Si

a este consumo se le suma el de un motor eléctrico, que requiere de un kilogramo de neodimio para su fabricación, ello hace que la demanda de neodimio para vehículos sea cinco veces superior a la de aerogeneradores.

FIGURA 17
Elementos de las tierras raras presentes en un coche.



FUENTE: ADAPTADO DE VARIOS AUTORES.

La mayor fuerza de los imanes de neodimio y su coste ha inspirado y hecho rentables nuevas aplicaciones inesperadas para imanes, tales como broches de joyería magnéticos, conjuntos de construcción magnéticos para niños, circuitos de automóviles a escala equipados con motores eléctricos y coches, helicópteros y aviones eléctricos de radiocontrol. A pesar de ello, en instrumentos musicales triunfaron las pastillas silenciosas de samario-cobalto. Fueron desarrolladas por la compañía norteamericana Fender para una serie de lujo de guitarras y bajos eléctricos. Las pastillas son los micrófonos de las guitarras eléctricas, las que transforman las oscilaciones de las cuerdas en variaciones de voltajes. Es muy posible que en Detroit la banda de rock Rare Earth utilizase las pastillas de samario-cobalto en sus instrumentos.

No hay que olvidar las aplicaciones científicas de los imanes. El más potente se ha desarrollado en 2011 en el National High Magnetic Field Laboratory, que pertenece a la Universidad Estatal de Florida. Ha costado 2,5 millones de dólares y es capaz de generar un campo magnético medio

millón de veces más fuerte que el terrestre. Como referencia, el creado por un secador de pelo es unas 20 veces el de nuestro planeta. Según los investigadores, tiene potencial para revolucionar la investigación científica. Sirve para sondear las propiedades inusuales de los materiales bajo condiciones extremas de calor y presión.

La investigación de nuevas aplicaciones a las propiedades magnéticas de las tierras raras apunta hacia la fabricación de sistemas de refrigeración y bombas de calor sostenibles y eficientes. En la refrigeración por gas, este disminuye su desorden y aumenta su temperatura al comprimirlo, de modo que se disipa esa energía hacia el exterior; luego, el gas al expandirse enfría el interior del refrigerador. De manera semejante a ese proceso de compresión-expansión, cuando a átomos con momento magnético (espines desapareados) se les somete a un campo magnético externo, el momento magnético del átomo se alinea de acuerdo con el externo y se disipa calor hacia el exterior; más tarde, al eliminar el campo externo se pierde la alineación, lo que consume energía que se obtiene del interior del refrigerador, cuya temperatura disminuye. Lo ideal es disponer de un material ferromagnético bajo las condiciones de temperatura ambientales (según la temperatura de Curie) y que presente un número alto de espines desapareados. Si esa transición va acompañada de un cambio de volumen, se obtiene un efecto magnetocalórico gigante. El gadolinio formaba parte, junto con silicio y germanio, del primer material de este tipo sintetizado en 1997. Desde entonces se ensaya con prototipos basados en otros elementos más baratos de las tierras raras. Se buscan aplicaciones destinadas, por ejemplo, a equipos de refrigeración industrial, sistemas de aire acondicionado en vehículos y edificios, y refrigeradores en supermercados.

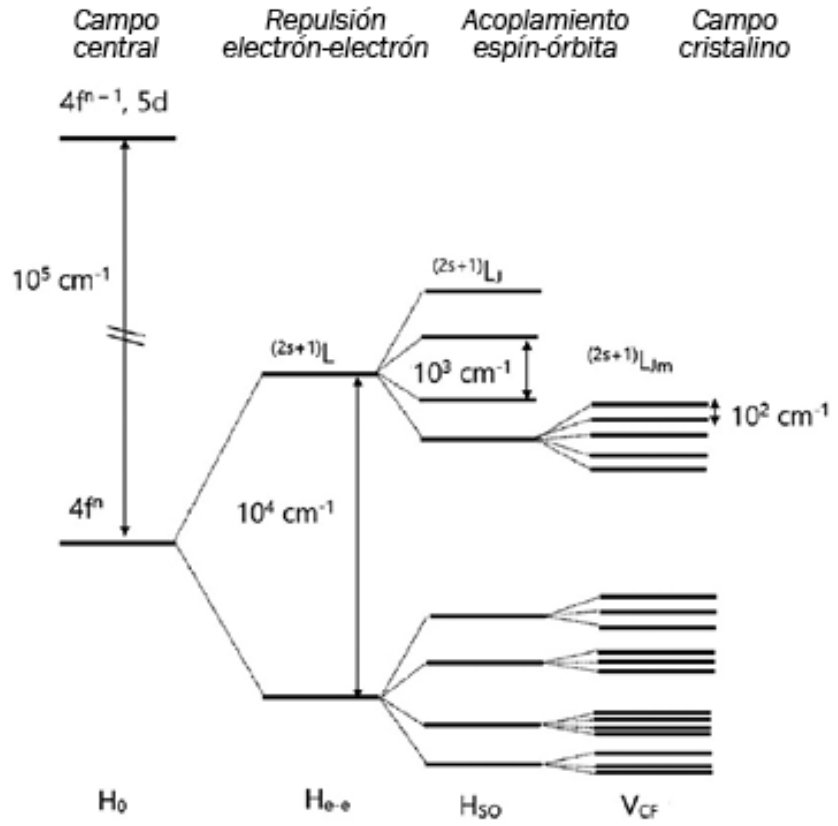
Aprovechar el efecto magnetocalórico es una de las mejores soluciones para el ahorro energético. Este método permite refrigerar de forma ecológica (no emplea gases dañinos para la atmósfera), silenciosa (no tienen partes móviles) y con un menor consumo energético (son tres veces más eficientes que los tradicionales). Finalmente, los compuestos trivalentes de los lantánidos con orbitales 4f parcialmente ocupados ofrecen una oportunidad única para estudiar conjuntamente la superconductividad con respecto a sus momentos magnéticos. Aleaciones con pequeñas impurezas

dan lugar a propiedades físicas difíciles de interpretar.

Aplicaciones ópticas

Las propiedades espectroscópicas en las tierras raras, al igual que ocurría con el magnetismo, son una consecuencia del llenado progresivo de electrones en orbitales de la subcapa 4f y el efecto de apantallamiento de los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ sobre los 4f (figura 9). Las estructuras electrónicas de los lantánidos son únicas entre todos los elementos químicos. Dichos orbitales 4f se consideran inicialmente degenerados, esto es, iguales en energía. Los niveles de energía de los electrones en capas incompletas están afectados en primer lugar por el campo central que surge de la interacción coulombiana entre el núcleo y los electrones cercanos (HO); ya que este campo tiene una simetría esférica, no rompe la degeneración de los orbitales 4f. Lo contrario ocurre con la interacción electrostática de repulsión entre electrones inherente a los átomos multielectrónicos (He-e). También rompe la degeneración sobre los nuevos niveles la interacción espín-órbita (HSO), que está asociada al campo magnético del electrón en el átomo. Finalmente, cuando el ion de un lantánido se halla en un sólido, sus electrones están sujetos a un campo eléctrico causado por la vecindad de los otros iones, conocido como campo cristalino (VCF), que deshace la degeneración espín-órbita.

FIGURA 18
Esquema de los niveles de energía que surgen por causa de las perturbaciones que rompen la degeneración de las configuraciones 4f.



Fuente: Adaptado de Sousa-Filho *et al.* (2015).

Como se observa en la figura 18, los desdoblamientos son de mayor o menor intensidad según la magnitud de cada interacción, pero la suma de las energías de los niveles desdoblados conserva la del nivel de origen. Los valores para los niveles de energía que surgen son conocidos y están tabulados en un diagrama de Dieke. Por ejemplo, para el catión trivalente del cerio y del iterbio surgen solo dos niveles, mientras que al aumentar el número de electrones desapareados aumenta el número de ellos; así, para prometio y holmio hay 107 niveles; el máximo posible corresponde al gadolinio con 327. El diagrama es aplicable a los cationes de los lantánidos con la excepción de los trivalentes de escandio, itrio, lantano y lutecio, que poseen configuraciones electrónicas totalmente ocupadas o vacías (tabla 5). Son iones inertes ópticamente y se usan como soporte de los no inertes.

Las tierras raras resultan particularmente interesantes por la cantidad de transiciones entre esos diferentes niveles de energía que pueden presentar sus iones y porque la radiación que emiten abarca desde el ultravioleta hasta

el infrarrojo, pasando por todo el espectro visible. Esta característica se aprovecha comercialmente de diversas maneras en telecomunicación, láseres, tratamiento de vidrios y cerámicas. Normalmente se requieren tierras raras de una gran pureza (99,99% o mayor).

La palabra “láser” nace del acrónimo inglés de “amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación”. Al estimular los átomos dentro de un láser, estos se coordinan con una perfección cuántica de modo que todos los fotones se hayan en la misma longitud de onda y se desplazan juntos en un solo rayo. Los láseres de estado sólido utilizan frecuentemente como medio activo cristales dopados con iones de tierras raras. Los electrones de sus átomos tienden a permanecer en un nivel de energía estable, pero se pueden promover a niveles de mayor energía absorbiendo fotones, que luego se emiten como luz láser en unas condiciones determinadas. El cristal de láseres más conocido es el YAG (Yttrium-Aluminium-Garnet), que está formado por óxidos de itrio y aluminio dopados con neodimio. Es ampliamente empleado cuando se necesita un láser eficiente y estable ópticamente. Los diferentes láseres sólidos basados en tierras raras pueden abarcar todo el espectro de luz visible, ultravioleta e infrarrojos con una longitud de onda muy precisa. Abarcan desde microvatios para tecnología de la información y optrónica, hasta docenas de kilovatios. Las aplicaciones son muy numerosas para ser enumeradas aquí; comprenden desde la telemetría civil hasta la militar; útiles de corte como láseres de iterbio para seccionar metales y plásticos duros, finos bisturís médicos como los de neodimio empleados en cirugía ocular o los de tulio que los cirujanos usan para seccionar tejidos.

Hay nanoláseres, láseres con dimensiones a nanoescala, del tamaño de los virus aplicables en un chip a circuitos nanofóticos. Utilizan neodimio o itrio y se emplean para micromarcaje y en fibras ópticas. El silicio de las fibras ópticas lleva iones de erbio o praseodimio como dopantes donde los láseres envían información mediante pulsos de datos. Una pequeña impureza de erbio dentro de una sección del cable de fibra óptica hace más brillante la señal luminosa sin necesidad de interceptar el pulso o convertirlo en una señal eléctrica. Son, por ello, aplicables en telecomunicación a larga distancia.

Las aplicaciones comerciales y médicas de la luminiscencia de las tierras raras han sido uno de los descubrimientos más relevantes de sus propiedades ópticas. Un mineral, sin estar incandescente y con iones extraños en su red, absorbe luz de una determinada longitud de onda y emite luz a una menor frecuencia. Esto ocurre con la fluorita (fluoruro de calcio) cuando pequeñas cantidades de iones de elementos de las tierras raras sustituyen el calcio. La fluorescencia tiene lugar cuando la emisión de luz ocurre solamente durante la excitación. Si continúa brillando una vez que ha terminado la irradiación, debido a un retraso temporal entre la absorción y la reemisión, es un fenómeno de fosforescencia. Por ejemplo, los materiales fosforescentes son conocidos por su uso en pantallas de radar y juguetes que brillan en la oscuridad, mientras que los materiales fluorescentes son comunes en las anticuadas pantallas de tubo de rayos catódicos, sensores y ledes blancos.

Urbain había observado la luminiscencia de un cátodo de gadolinio y europio, pero su descubrimiento no tendría interés comercial hasta el nacimiento de los televisores en color en 1964. Durante esos años el europio y el itrio impulsaron la industria de las tierras raras por su aplicación en las pantallas de televisión: la emisión del color rojo. Fue el motivo para construir grandes plantas de separación por extracción con disolventes en contracorriente. Este método se basa en la diferencia de solubilidad de los compuestos de las distintas tierras raras entre dos líquidos inmiscibles. El proceso se repite hasta conseguir aislar un único compuesto casi puro. Ello redujo mucho el coste de obtención y puso en el mercado toneladas de tierras raras con un alto grado de pureza. Ese maná permitió investigar nuevas aplicaciones. Otros métodos, como el de intercambio iónico desarrollado en el Proyecto Manhattan, los proporcionan muy puros pero con un coste mucho mayor. Se dispuso así de gadolinio y terbio para la industria de la aviación y de itrio y terbio para pantallas especiales de blanco y negro, entre otras.

Las propiedades luminiscentes de las tierras raras mejoraron la calidad y rendimiento de las lámparas fluorescentes con colores azules, verdes y rojos. Actualmente se utilizan luminóforos, sólidos inorgánicos u orgánicos que contienen una tierra rara responsable de una banda de emisión dada

cuando se somete a la luminiscencia. Con una conjugación adecuada de los tres colores primarios, europio divalente para el azul, trivalente para el rojo y terbio para el verde, se puede reconstruir la luz del día usando lámparas fluorescentes de mercurio con el vidrio interior recubierto de esas tres tierras raras. Casi todas las bombillas fluorescentes compactas emplean europio para proporcionar una agradable iluminación diurna. Es la intensa luz fluorescente que ilumina mi cuarto de baño cuando de noche voy a lavarme los dientes. Por la mañana cuando entro para afeitarme antes de encender la luz la lámpara ya emite una luz suave, casi sepulcral, resultado de que las tierras raras también pueden presentar fosforescencia. Las mismas fuentes de color se aplican en las pantallas planas consiguiendo una gran superficie y fino espesor.

El mismo fenómeno se aplica para fabricar ledes que proporcionan luces blancas de fondo, flases fotográficos, señales, decoración, proyectores, coches, etc. La intensidad de la luz blanca obtenida es parecida a la proporcionada por las antiguas lámparas de gas incandescentes con tierras raras, *Auerlicht,* salvo que ahora la fuente de energía es una fría luz led en vez de fuego. Otro uso ligado a las propiedades luminiscentes es el de dificultar la falsificación de billetes. Por ejemplo (figura 19), un billete de 50 euros bajo una luz ultravioleta presenta una nube de puntos naranjas y sus estrellas relucen en amarillo y naranja, al igual que otras partes del mismo. Tenemos dos billetes en uno. El visible de día y otro oculto dibujado por encima con tintas fluorescentes especiales basadas en iones de europio.

FIGURA 19
Apariencia de un billete de 50 euros bajo iluminación ultravioleta (arriba) para su identificación en comparación bajo luz diurna (abajo).

Una importante utilidad de la luminiscencia en la medicina ha surgido a principios de los años 1970: intensificar la señal de rayos X en las pantallas. El óxido de gadolinio con terbio, o lantano con tulio, convierte los rayos X en radiación visible. En aquellos años se consiguieron diagnósticos en radiología donde el paciente recibía la mitad de radiación para obtener una imagen de calidad equivalente. El isótopo 70 del tulio emite rayos X, lo que ha permitido, asimismo, fabricar equipos portátiles de rayos X, como los que se manejan en odontología.

Debido a sus propiedades luminiscentes, las tierras raras se añaden como aditivos a vidrios, plásticos y cerámicas. Durante el pulido de vidrios, cristales ópticos de precisión y lentes correctoras con óxido de cerio ocurre una reacción con la sílice que facilita su pulido. Ello se aprovecha a gran escala tanto en los vidrios planos como para pantallas catódicas para productos luminiscentes, cuya luminiscencia, además, se produce con

tierras raras. La capacidad de absorción de neodimio y praseodimio dentro del espectro visible es aprovechada para el coloreado del vidrio. Los pigmentos de color amarillo limón, hermosos y resistentes a altas temperaturas, obtenidos con el praseodimio, son ampliamente usados en la industria cerámica, que es su destino principal.

Los cristales ópticos contienen hasta un 40% de óxido de lantano para prevenir la corrosión y tener un alto índice de refracción. En joyería algunas tierras raras se emplean para dar color a gemas sintéticas. Las circonitas, que imitan el diamante, reciben un color verde con pequeñas cantidades de óxido de praseodimio, color rojo con holmio, rosa violáceo si se usa neodimio o naranja con itrio. Esos colores también se pueden aplicar en cerámicas, siendo estables hasta 1.400 ºC. Aparecen entonces los utensilios de cocina, como cuchillos o espátulas coloreados en rojo con sulfuro de cerio, o cazuelas en amarillo con praseodimio. Las impurezas de hierro (II) se transforman por óxido de cerio en color azul mientras que las de hierro (III) dan amarillo. Las sales de tierras raras tienen un lugar en pinturas, pues no son contaminantes. Los pigmentos a base de compuestos de cromo y de plomo en las pinturas anticorrosivas tradicionales son sustituidos por otros con lantano o cerio.

El óxido de cerio y estaño se utiliza para la iluminación con luz ultravioleta. Proporcionan lámparas especiales para el bronceado artificial y para la fototerapia a fin de tratar enfermedades de la piel o incluso anímicas, como la depresión. En las aplicaciones ópticas hasta el prometio tuvo un momento de gloria. La pintura radioluminiscente fue inventada en 1902 mezclando materiales radiactivos con sulfuro de zinc de llamativo color verde claro. Durante la Primera Guerra Mundial y la posguerra, miles de mujeres usaban finos pinceles que mojaban con su la saliva para marcar mejor con pintura luminosa, conteniendo radio, a las agujas y números de brújulas, relojes e instrumentos de los aviones. En 1922, el alarmante número de cánceres y enfermedades mortales que se estaba registrando entre las trabajadoras de la East Orange Radium Dial Inc. llevó a las autoridades sanitarias locales a investigar. El resultado fue un informe demoledor, inicialmente prohibido. Ante el caso de las llamadas Radium Girls, el radio fue sustituido años después por el isótopo 147 de prometio.

Ulteriormente fue reemplazado por el tritio, regulado por la norma ISO 3157 para la producción de diales luminiscentes. La radiación beta de este isótopo del hidrógeno, al igual que la del prometio, no traspasa el cristal. En el caso del tritio tiene la ventaja de que si se rompe el cristal escapa lejos de las personas al ser un gas más ligero que el aire. Ya no queda prometio en los aparatos que lo tenían, puesto que su vida media no llega a los tres años.

Durante esta explosión de color surgida de las aplicaciones ópticas de las tierras raras renacería el didimio, elemento químico erróneamente anunciado por Mosander cuando en realidad era una mezcla de dos tierras raras. El didimio toma nueva vida para referirse a las mezclas de praseodimio y neodimio utilizadas para colorear los cristales de filtros ópticos. La composición usual del didimio comercial es 46% de lantano, 34% de neodimio, 11% de praseodimio y el 9% restante samario y gadolinio, principalmente. El didimio es muy importante para la seguridad ocular de herreros y sopladores de vidrio frente a la luz intensa. A diferencia de las gafas de soldador oscuras, las de didimio dan a las lentes un color azul que filtra selectivamente la cegadora luz amarilla, lo que reduce el riesgo de cataratas sin perder la visión de su obra mientras trabajan. El didimio también se usa como material de calibración en espectroscopía y en la fabricación de catalizadores para el craqueo de petróleo.

A las propiedades ópticas del didimio se les había buscado una utilidad muy pronto. Hay informes del uso de vidrio *didymium* para transmitir mensajes mediante código Morse en los campos de batalla de la Primera Guerra Mundial. Mientras que el brillo de la luz de una lámpara no cambiaba apreciablemente para quienes lo veían, un soldado con binoculares hechos con el vidrio *didymium* podía filtrar la luz y por el encendido y apagado descifrar el código Morse. El *didymium* es conocido por los fotógrafos profesionales que lo utilizan en filtros ópticos para resaltar los colores cálidos sin alterar el resto, lo que mejora las fotos de paisaje otoñal. Otra tierra rara añadida como aditivo a la sílice de las lentes de telescopios terrestres y objetivos fotográficos es el lantano. En los primeros mejora la definición de las imágenes y evita aberraciones ópticas o cromáticas. En los segundos ayuda a enfocar mejor la luz sobre los objetos.

Los óxidos de lantano y cerio ya se habían utilizado por algunos fabricantes de lentes entre 1940 y 1978, como la soviética KMZ, para evitar aberraciones cromáticas y mejorar el color.

Tal vez hayamos visto en algún museo preciosas cristalerías, o seamos los afortunados herederos de alguna copa o cajita de vidrio de color *alexandrit* o *heliolite*. La norteamericana Heisey Glass Company fabricó comercialmente en 1927 cristalerías que por primera vez contenían neodimio como tinte de vidrio. Alexandrit fue su nombre al exhibir cambios de color similares a la alejandrita, una piedra preciosa de color verde oscuro, que expuesta a la luz emite destellos rojos y violáceos. *Heliolite* es un color de vidrio ideado por Leo Moser, director de la famosa compañía checoslovaca fabricante de cristal de Bohemia Glasfabrik Ludwig Moser & Söhne. Fue presentado en la feria comercial de Leipzig en 1929. Este tipo de vidrio contiene praseodimio y neodimio en una relación de 1:1. El eslogan del fabricante Moser, "Vidrio de reyes, rey de vidrios", se popularizó tras ser proveedor oficial de las cortes de Austria e Inglaterra antes de la Primera Guerra Mundial. El vidrio *heliolite* cambia el color de ámbar a rojo y verde dependiendo de la luz. La denominación hace referencia a la gema heliolita, una variedad infrecuente de feldespato, también llamada "Piedra del Sol" por su aspecto traslúcido con un color opalescente anaranjado y algunas veces azulado o verdoso.

Aplicaciones militares

El desarrollo de aplicaciones civiles suele tener origen en las militares. El Proyecto Manhattan abrió la puerta a la separación de las tierras raras y la guerra fría a la búsqueda de sistemas de vigilancia de otros países y a la carrera espacial. Un ejemplo de ello es el Terfenol-D, una aleación de terbio, disprosio y hierro que presenta hasta ahora la mayor magnetostricción conocida. La magnetostricción es una propiedad de materiales ferromagnéticos que les hace cambiar su forma o dimensiones durante el proceso de magnetización. No es algo extraño para nosotros. Lo conocemos por el zumbido agudo que se puede oír cerca de los transformadores en las torres que transportan corriente alterna.

En el ámbito militar dicha propiedad fue desarrollada en la década de

1970 por el Naval Ordenance Laboratory norteamericano en la búsqueda de sistemas de sonar para la detección de submarinos. La tecnología para producir de manera eficiente materiales con magnetostricción fue desarrollada por los laboratorios de Ames en la década de 1980. Actualmente se utiliza en sensores magnetomecánicos, transductores acústicos y ultrasónicos, como el sonar activo/pasivo en submarinos y buques de guerra de superficie, minas, torpedos… La industria militar de Estados Unidos en 2012 gastó el 5% de las tierras raras consumidas en su país. Son ampliamente usadas para proporcionar un haz óptico uniforme en amplificadores de señales de radiofrecuencia en la industria de microondas, que los aplica a sistemas de radiodifusión y radar, particularmente en sistemas de control de fuego y defensa, guerra electrónica y comunicaciones por satélite.

Los sistemas optrónicos han surgido de las investigaciones militares. Son dispositivos compuestos de elementos como radar, láser y calculadores electrónicos generalmente aplicados a la detección y seguimiento automático de blancos. Los sensores optrónicos se han convertido en un elemento esencial de los sistemas de navegación y vigilancia por la posibilidad de detectar objetos bajo cualquier condición de luz, evaluar sus características y efectuar su seguimiento por imágenes. Son muy utilizados por cuerpos y fuerzas de seguridad del Estado (policía, aduanas y fronteras) y ejércitos (sistemas de armas, tanques, barcos, drones como los *Predator*…).

En los países desarrollados se mezcla la investigación científica civil y militar; se intercambian los productos técnicos con aplicaciones militares y ganancias comerciales tanto para fines militares como civiles. Sirve de ejemplo la optrónica aplicada a la vigilancia de instalaciones críticas y de alto riesgo como puertos, aeropuertos, centrales térmicas y nucleares, instalaciones industriales… En cuanto a su uso militar, todas las tierras raras han logrado tener importantes aplicaciones. Al parecer de algunos autores el *mischmetall*, fue usado en la tecnología de vanguardia que los alemanes incorporaron en el diseño y desarrollo del primer caza a reacción, el famoso *Messerschmitt Me-262*, que combatió a finales de la Segunda Guerra Mundial. Posteriormente, el *mischmetall* y sus aleaciones, debido a

sus propiedades inflamables únicas, se emplearon en balas trazadoras y varios tipos de bombas: de alto impacto, penetrantes y marcadoras de objetivos. En ellas el metal arde hasta ser consumido, como ocurría con el *mischmetall* de magnesio en la guerra de Vietnam.

El escandio es utilizado en aleaciones para la aviación y el vuelo espacial. Por ejemplo, una pequeña cantidad de escandio mezclada con aluminio da lugar a una de las aleaciones más resistentes que se conocen y se emplea en aviones de combate como los MIG rusos. Neodimio, samario, disprosio e iterbio se usan en láseres militares (por ejemplo, marcar objetivos enemigos hasta 35 kilómetros de distancia); samario en bombas inteligentes; terbio en sonares; lantano en lentes de visión nocturna; europio en fluorescencia para monitores de buques, vehículos militares y aviones; neodimio, itrio, lantano, disprosio y terbio en amplificación de señales; itrio, europio y terbio en sistemas de armas. La lista de aplicaciones para la tecnología militar es muy amplia. Aparte de las citadas se emplean tierras raras en motores jet y sistemas para guiar la trayectoria de vuelo a diferentes tipos de misiles antibuque, tierra-aire (*Stinger*, *Patriot*), aire-aire o bombas destructoras de búnkeres, y bombas “inteligentes” (*Tomahawk*), donde su electricidad interna en vuelo puede ser generada por la radiactividad del prometio; motores de unidades de disco instaladas en aviones, tanques, sistemas de misiles y centros de comando y control; componentes de comunicaciones por satélite, radar y sonar en submarinos y buques de superficie y equipos ópticos y altavoces; láseres para la detección de minas enemigas, minas submarinas y contramedidas. A ese respecto, poca información se transparenta por las diferentes naciones tecnológicamente desarrolladas. Norteamérica es la que más información ofrece. Un submarino SSN-774 de la clase Virginia requiere unas cuatro toneladas de metales de tierras raras, cada destructor DDG-51 *Aegis* precisa de dos toneladas y media y un avión F-35 utiliza 400 kilogramos. Los militares entienden muy bien, pero no tanto el ciudadano corriente, que el armamento moderno basado en la electrónica depende de los metales raros para su funcionamiento. El uso doméstico y comercial de móviles, ordenadores y pantallas táctiles es también clave para un ejército que depende de productos de alta tecnología para la comunicación entre

soldados y con sus equipos.

CAPÍTULO 4

Las tierras raras, elementos críticos para la industria y estratégicos para las naciones

> “Una nación en la cual las ciencias y las artes aplicadas languidezcan será adelantada por las naciones rivales y perderá poco a poco su capacidad de competición; su comercio, su riqueza, pasarán a manos de los extranjeros…”.
>
> Antoine Lavoisier (1743-1794),
>
> padre de la química moderna

Las cada vez más numerosas aplicaciones que tienen las tierras raras conllevan una creciente demanda de sus minerales. Se consideran críticos aquellos minerales esenciales para las aplicaciones tecnológicas cuya escasez dañaría la economía de un país. La limitación se origina cuando no existe un sustituto y por diversas causas surgen riesgos en el suministro:

- Depende del precio. Es una razón para que sea crítico, como ocurrió con el cobalto, que procedía principalmente de minas en Zaire. Se hizo crítico en 1978 cuando el precio se disparó por causa de la guerra en aquel país. Como resultado, la fabricación de los imanes de cobalto-samario entró en crisis y con ellos la industria automovilística que los utilizaba en los motores de arranque de los coches.
- Depende del tiempo. El número de elementos o minerales críticos puede variar temporalmente. La tecnología informática usaba una docena de elementos en la década de 1980, aunque no todos eran críticos, su número ascendió a 16 durante la siguiente década y actualmente son unos 60, entre ellos 15 elementos de las tierras raras.
- Depende del contexto tecnológico. Lo que es esencial para un tipo de industria puede no serlo para otra y variar en cada país de acuerdo con sus necesidades. Hoy en día, muchos minerales críticos son imprescindibles para los sectores de alta tecnología. Para la Unión Europea son críticos los elementos de tierras raras y del grupo del platino junto con antimonio, berilio, cobalto, galio, germanio, indio, niobio, tántalo y wolframio.

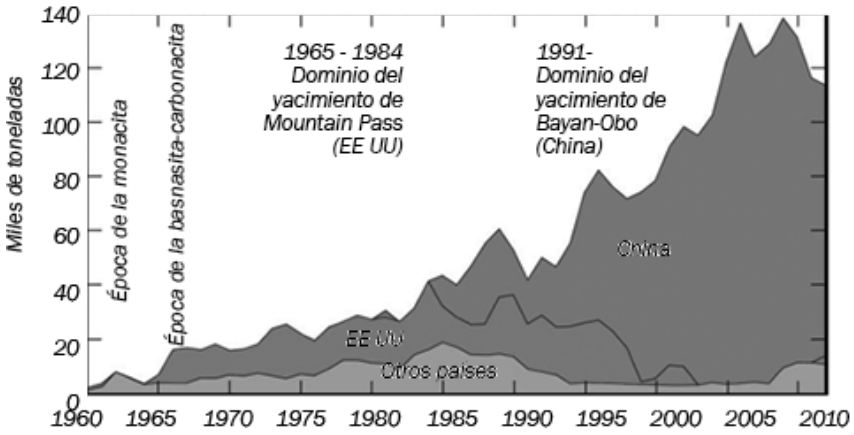
La globalización de la economía ha implicado a la industria y con ella el comercio de los minerales. Los expertos consideran que son 28 los minerales imprescindibles para el funcionamiento de la economía mundial. Entre ellos están los esenciales bajo un aspecto militar. Son los minerales denominados “estratégicos”, cuya producción nacional no logra satisfacer la demanda de su industria militar. Aquí se superpone la permanente pugna económica internacional con un hipotético enfrentamiento militar. Ello causa confusión en la definición de ambos términos en algunas publicaciones.

Los minerales estratégicos siempre serán críticos pero no al contrario. Las reservas mundiales de aquellos minerales o elementos cuyo suministro en tiempo de guerra no cubriría las necesidades mínimas de un Estado son muy codiciadas por los países industrializados. Ha sido el caso del wolframio en el noroeste peninsular ibérico y el hierro sueco para la Alemania nazi durante la Segunda Guerra Mundial. Las vías de exportación de hierro a través del puerto noruego de Narvik fue uno de los motivos clave para la invasión alemana de ese país en 1940. Antimonio y wolframio fueron predecesores de las tierras raras en el desarrollo de la industria y la guerra. El wolframio para armamento en aleaciones especiales de aviones, tanques y motores por ser el metal con menor coeficiente de dilatación térmica. El antimonio para interruptores de ignición, retardantes de llamas y endurecer el plomo de las balas. Cada Estado tiene su propia lista de minerales estratégicos y una política de restricción en el uso civil. A este respecto, un mensaje diplomático norteamericano, filtrado por WikiLeaks en 2009, reconoce el germanio, grafito y las tierras raras como recursos críticos para ellos, que para mayor riesgo provienen mayoritariamente de China.

Los elementos críticos se han incorporado a la geoestrategia y la geopolítica mundial. En septiembre de 2010 un pesquero chino colisionó con un guardacostas japonés cerca del archipiélago Senkaku (en japonés) o Diaoyu (en chino). Son un grupo de las pequeñas islas reclamadas por ambos países como propias. Los tripulantes chinos fueron arrestados y el incidente diplomático se saldó con su liberación tan pronto como China cortó el suministro de tierras raras a la industria japonesa. Japón importa de

China el 90% de los metales que necesita para sus productos de alta tecnología. Los gobernantes chinos siempre han sido conscientes de que, en palabras de su antiguo presidente Deng Xiaoping, “hay petróleo en Oriente Medio, pero hay tierras raras en China”[34], y hacen valer su influencia (figura 20). Los precios de las tierras raras oscilan actualmente entre 50.000 y cinco millones de euros la tonelada de sus óxidos. Están entre los materiales más caros de los suministrados por la industria minera.

FIGURA 20
Historia de la producción mundial minera de tierras raras. La cantidad total es la suma de las tres fuentes citadas.



FUENTE: DATOS DEL US BUREAU OF MINES (1961-1996) Y USGS (1997-20112).

Mientras que otros metales tienen sus minerales dispersos por nuestro planeta, las tierras raras se concentran en el territorio chino. Esta nación lleva desde 1952 explotando, comerciando e invirtiendo en la investigación y el desarrollo científico de las tierras raras. Ha ido controlando el mercado destinando fondos a sus yacimientos. La minería de tierras raras ítricas se sitúa principalmente al sur de China y las céricas en Mongolia. Allí se encuentra el área minera de Baotou, dentro de la cual se encuentra la mina de Bayan Obo. Pertenece a la Baotou Iron and Steel Corporation, que explota el hierro como producto principal y el niobio y las tierras raras como subproductos, por ello son obtenidos con poco coste. Esa zona es la principal región productora del mundo y concentra el 83% de los depósitos chinos. Baotou es la capital internacional de las tierras raras, a la par que de la contaminación ambiental debido al refinado de los metales. Producir una

tonelada de tierras raras genera en torno a 10.000 m^3 de gas residual conteniendo dióxido de azufre, ácidos fluorhídrico y sulfúrico y polvo concentrado; unos 75.000 litros de agua residual ácida y alrededor de una tonelada de residuos radiactivos (torio y uranio).

China ha atraído la inversión internacional con unos precios domésticos bajos y abundancia de suministro. Ha construido en su territorio plantas para el procesado de los minerales de tierras raras. Busca que todos los procesos técnicos e industriales que atañen a dichos óxidos y sus productos elaborados se realicen dentro su territorio. El objetivo de China para el año 2025 es rebajar las importaciones del 75% presente a una tercera parte, lo que afectará tanto a los fabricantes de componentes que están en el extranjero como a las líneas de suministro de recursos. Actualmente, la asociación china de las industrias de tierras raras cuenta con 350 corporaciones entre sus miembros. China controla el 97% del mercado de extracción y refinado de tierras raras y el 89% de la fabricación de sus aleaciones; en imanes, vitales para los sectores de defensa y energético, producen el 75% de los de neodimio y el 60% de los de samario-cobalto. Al producir a menor precio, con una estrategia de bajos salarios y poca exigencia ambiental, China ha logrado expulsar del mercado de las tierras raras a sus competidores y ha conseguido una posición dominante cercana al monopolio.

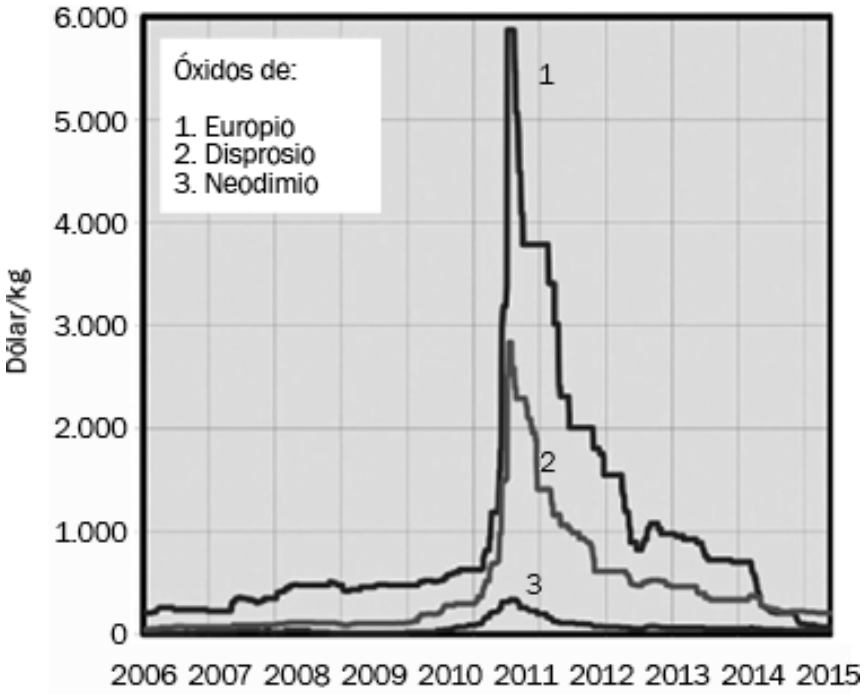
La tabla periódica en guerra

Un buen ejemplo de la competición geoestratégica lo ofrece la mina californiana de Mountain Pass. Esta comenzó su trabajo en 1952 y hasta la década de 1980 produjo la mayor parte de las tierras raras en el mundo (figura 20). En 2002 cerró la explotación. La crisis por el alza de precios, especulación y restricciones en las exportaciones chinas favoreció su reapertura y la empresa norteamericana Molycorp retomó en 2010 la explotación. Fue necesario invertir en nueva tecnología para mejorar la eficiencia, disminuir la contaminación y bajar los costes de producción. En 2011, Molycorp compró la compañía estonia Silmet de procesado de metales raros y firmó un acuerdo para el suministro de tierras raras con las empresas japonesas Sumitomo y Mitsubishi, así como con el fabricante de

catalizadores W. R. Grace & Co. La compañía quebró en 2015 cuando los precios de tierras raras volvieron a caer. La mina se subastó en 2017, adquiriéndola un consorcio liderado por empresarios chinos que incluye a la minera de tierras raras Shenghe Resources. Esta "guerra" emplea instrumentos económicos para conseguir fines principalmente económicos. En ella los daños colaterales son los científicos. Hace 30 años Estados Unidos poseía 25.000 expertos en tierras raras, ahora solo 1.500; al no haber minería ni industrias de transformación, los investigadores ya no están.

La gravedad de la situación en el mercado de las tierras raras ya había sido vislumbrada en Europa y América tras el incidente de 2010. El periódico *The New York Times* recogía la noticia: "China ha bloqueado los envíos de minerales cruciales a Japón durante el último mes y ahora ha interrumpido sin aviso previo algunas exportaciones a Estados Unidos y a Europa"[35]. Ese mismo año, la Comisión Europea publicó un informe de hitos sobre las materias primas imprescindibles para la Unión Europea en respuesta a un posible riesgo de suministro. Los elementos de las tierras raras se consideraron con diferencia los más problemáticos. En 2011, la crisis de las tierras raras llegó a su punto más alto: los precios que se habían mantenido estancados hasta 2010 aumentaron más de diez veces (figura 21). En ese sentido, un informe del Departamento de Defensa de Estados Unidos reconoció su vulnerabilidad hacia siete elementos de las tierras raras debido a que eran estratégicos para sus equipos militares: disprosio, erbio, europio, gadolinio, itrio, neodimio y praseodimio. Sorprende que las noticias sobre metales raros solo son primera página en los diarios japoneses mientras que pasan desapercibidos en la prensa europea, a pesar de que Europa es un gran consumidor de tierras raras.

FIGURA 21
Evolución de los precios FOB* de tres tierras raras.



* FOB significa *free on board*, esto es, cotización del producto entregado en el barco que lo ha de transportar hasta el puerto de destino.
Fuente: Adaptado de Argus Media Inc.

Ante la situación creada en 2012, Estados Unidos, la Unión Europea, México y Japón solicitaron la resolución de las quejas presentadas por ellos en 2009 contra China ante la Organización Mundial de Comercio (OMC). Las quejas venían por restringir las exportaciones de tierras raras. La OMC es un organismo supranacional que impone un conjunto de reglas comerciales para todos sus países miembros. Tras examinar el caso dictaminó que las restricciones chinas a la exportación no eran consistentes con las previsiones de la OMC. China ha perdido el recurso y la situación se normalizó, pero se sabe extraoficialmente que China hará lo que considere oportuno para mantener el control estatal sobre el mercado de tierras raras y consolidar su industria. El mantenimiento de la economía y del nivel de vida en la sociedad moderna de alta tecnología sigue dependiendo del comercio de las tierras raras al igual que del estudio y desarrollo de sus aplicaciones.

La explotación comercial sigue siendo compleja, costosa y agresiva con el medioambiente. A fin de asegurar el suministro en Europa y América, la respuesta ante la escasez de tierras raras ha seguido tres caminos con el

apoyo estatal a las empresas del sector. Por una parte, se están recuperando la producción en minas abandonadas en Australia, Estados Unidos y Canadá. En 2013 entró en operación la gran mina australiana de Mount Weld, transportando su mineral hacia una avanzada planta de procesado en Malasia. Por otra parte, se plantean nuevas explotaciones en Brasil (el país americano con mayores reservas) y la India, donde ya se explotaban placeres de monacita de los cuales se extraían materiales radiactivos (torio y uranio). Además están Malasia, Vietnam y Sudáfrica. Las fluctuaciones de precios amenazan la mayor parte de los proyectos de nuevas minas. No hay que olvidar que entre su planificación y la puesta en marcha transcurren entre 10 y 15 años. En tercer lugar, se buscan reservas por todo el mundo. Por ejemplo, en España hay tierras raras en los Campos de Montiel (Ciudad Real), con un plan de explotación en marcha, y en el monte Galiñeiro junto a la ría de Vigo. En Nueva Zelanda, Mozambique, Zaire, Tanzania y Afganistán se han encontrado recientemente yacimientos importantes de tierras raras. El presidente de la destacada empresa militar privada DynCorp y el de la también norteamericana American Elements, fabricante y distribuidor mundial de elementos químicos de la tabla periódica, han coincidido en sus apreciaciones que China está haciendo dinero en Afganistán con los minerales raros mientras que Estados Unidos hace la guerra. China había firmado en 2009 un contrato para la explotación minera de tierras raras con el gobierno afgano por un valor de 2.000 millones de dólares. A ese respecto, James Kennedy, presidente de ThREE Consulting, se preguntaba en 2017: “¿Qué hacemos con estas tierras raras cuando las obtengamos? ¿Enviarlas a China para transformarlas en algo que nuestra industria militar y tecnológica podría usar?”[36].

Una propuesta novedosa para disponer de los elementos de las tierras raras es la “minería urbana”. El reciclaje de materiales domésticos ha dado lugar a un proyecto para la recuperación de tierras raras junto con otros metales críticos. El Instituto de Materiales Críticos, un centro norteamericano de innovación energética dirigido por el laboratorio de Ames, ha entrado en el campo de la recuperación de elementos de tierras raras a partir de desechos electrónicos. El anuncio se produce después de que Donald Trump firmara una orden ejecutiva el 20 de diciembre de 2017

donde se busca terminar con la dependencia de fuentes extranjeras para los materiales críticos. A fin de mitigar esa vulnerabilidad estratégica, Estados Unidos creó el Critical Materials Hub, autodenominado Proyecto tipo Manhattan por sus dimensiones, conjugando liderazgos nacionales para fortalecer la disponibilidad de aleaciones de tierras raras.

La Unión Europea, por su parte, mantiene la preocupación, recogida en sus informes, de garantizar un acceso fiable y sostenible de materiales críticos. Entre ellos las tierras raras fueron, una vez más, identificados como las de mayor riesgo de suministro, pues el 99% de las tierras ítricas y el 87% de las céricas están siendo importadas desde China. Por ello, la Unión Europea promueve organizaciones como la European Rare Earth and Actinide Society que promociona actividades educativas y de investigación a nivel europeo al igual que favorece el intercambio de información profesional, técnica, industrial y económica sobre esos elementos.

Se han financiado varios proyectos de investigación, como EURARE y ASTER, para abordar varios pasos en la cadena de suministro de las tierras raras. Algunos sectores industriales europeos, como el automovilístico (vehículos híbridos y eléctricos), el aeroespacial (alerones y generadores), el médico (escáneres), el de procesado de metales (separadores magnéticos) y el de energías renovables (turbinas eólicas) son extremadamente vulnerables a las fluctuaciones del suministro e incremento en los precios. Las zonas potenciales de tierras raras descubiertas en el territorio europeo se encuentran en el norte de Suecia y Finlandia, y en los macizos de Bohemia e Ibérico, así como en los Cárpatos. También hay que considerar, dependiente de Dinamarca, el suroeste de Groenlandia.

Las diferencias entre Oriente (China) y Occidente (Europa y América) tienen además un problema de raíz. David Abraham, director del Centro de Technology, Rare and Electronic Materials ha señalado que una conferencia sobre tierras raras atrae a medio millar de científicos en China mientras que en Norteamérica solo a un centenar: “Cuando viajo a China o Japón hay un mayor enfoque en la ciencia y la tecnología. Creo que debemos tener el mismo enfoque y entusiasmo para la ciencia y la tecnología que para la iniciativa empresarial, la cual [en Occidente] parece ser muy atractiva”[37].

Japón es consciente de la necesidad de esos suministros e invierte mucho

en la formación universitaria y en fondos para la investigación sobre esos materiales, lo que marca la diferencia con Estados Unidos. Abraham señala que mientras Japón y China miran hacia la economía, Estados Unidos lo hace hacia la defensa militar. No obstante, en Occidente hacen falta especialistas para explotar los recursos propios de metales críticos y estratégicos a la vez que desarrollar aplicaciones de alta tecnología. No es rentable para Europa ni Norteamérica que sus científicos y técnicos emigren a Oriente, donde China está aumentando constantemente su número de expertos en tierras raras. En esa situación cambiante las compañías multinacionales tienen también su papel. Pueden actuar atendiendo a intereses propios, no necesariamente coincidentes con los nacionales, como ha acontecido en Japón. Ocurre entonces un conflicto de intereses que se ve reflejado en las decisiones políticas que toman los países, bien en su propia defensa o en la ajena.

Vivimos en la Edad de las Tierras Raras

Televisión, aire acondicionado, nevera… nunca antes otros aparatos recién inventados se extendieron tan rápido por el mundo. Se puede considerar como el comienzo de una época electrónica cuyos componentes contienen muchos metales diferentes en su interior. Entre ellos se encuentran los llamados “raros”, entre los que destacan los de las tierras raras. Son esenciales para nuestra sociedad de alta tecnología. Están en vehículos híbridos, despertadores, televisores, teléfonos móviles y ordenadores portátiles. Por ejemplo, uno de ellos, el indio, permite convertir en táctiles la superficie de teléfonos y tabletas. Los metales raros forman parte fundamental en el desarrollo de las nuevas energías limpias: turbinas eólicas, paneles solares y baterías (tabla 7). A medida que aumenta la demanda de tecnologías verdes también lo hace la demanda de metales raros. Debido a su papel, Abraham considera que la humanidad ha entrado sin hacer ruido en la Edad de los Metales Raros[38].

TABLA 7
Elementos raros necesarios para las energías limpias.

TECNOLOGÍA	ELEMENTOS CLAVE
Acumuladores eléctricos	Litio, vanadio

Pilas de combustible	Cerio, cobalto, lantano, itrio, elementos grupo platino
Energía nuclear	Cobalto, gadolinio, indio
Vehículos ligeros	Magnesio, titanio
Turbinas de gas	Itrio
Convertidores catalíticos	Cerio, elementos grupo platino
Células fotovoltaicas	Galio, indio, plata rutenio, telurio
Sistemas termoeléctricos	Telurio, varias tierras raras

FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA.

Los elementos de las tierras raras forman un grupo de elite dentro del conjunto de los metales raros. La dependencia crítica de las tecnologías avanzadas basadas en las tierras raras queda en evidencia por las aplicaciones que se expusieron en el capítulo anterior. En ese sentido, "después de la Edad de Piedra, la Edad de Bronce y la Edad de Hierro estamos en la Edad de las Tierras Raras"[39]. La Edad de las Tierras Raras es un periodo histórico único, pero, aunque pueda parecerlo, no es novedoso. De las tierras raras se puede decir que la carencia de un sustituto, la ubicación de la producción y la dependencia de la coproducción son factores clave para su criticidad y hacen que estén sujetas a interrupciones por cambios en la cadena de suministro o en su demanda. Estas mismas características eran aplicables en la Edad de Bronce a otros dos metales: cobre y estaño. Ambos fueron críticos para la agricultura y estratégicos respecto a las armas.

Antes del siglo XIX no existía capacidad tecnológica para obtener metales puros como aluminio, cromo, wolframio o tierras raras. La pirotecnología nació durante la Edad de Piedra; utilizaba el fuego para producir herramientas de manera sistemática: quebrar rocas y hacer cuchillas de piedra o cocer arcillas y elaborar cerámica; posteriormente, tras la fundición de cobre y oro nativos, se fabricaron piezas en moldes. La metalurgia apareció hace unos 8.000 años en Oriente Próximo cuando se consiguió reducir mineral de cobre para extraer ese metal. Tiempo después se descubrió que aleando estaño (5-10% en peso) al cobre se mejoraban sus cualidades mecánicas y se conseguía una mayor dureza. Esta innovación metalúrgica tardó bastante tiempo en sustituir el cobre y pasar del

Calcolítico a la Edad de Bronce, hace unos 4.500 años. Chipre era la principal fuente de cobre mientras que minas de casiterita en Anatolia y Asia central proporcionaban el estaño.

En la región de Oriente Próximo, donde interactuaban asirios, babilonios, cananeos, chipriotas, egipcios, hititas, micénicos, minoicos y mitanos, surgió el primer sistema internacional globalizado. En la costa meridional de Turquía se descubrió a finales del pasado siglo el "pecio de Uluburum", cuyo naufragio fue fechado en la Edad de Bronce, hacia el año 1.300 a. C. El barco, que posiblemente navegaba desde el Mediterráneo oriental hacia el Egeo, transportaba un tesoro en mercancías fruto del comercio global en su época. Contenía productos de, al menos, siete estados distintos; era un manifiesto internacional. Cargaba unas 13 toneladas de cobre bruto chipriota, siendo lo más preciado una tonelada de estaño, que por su bajo contenido en plomo probablemente provenía de la región de Badajshán, en Afganistán, uno de los pocos lugares donde se podía extraer ese metal durante el segundo milenio a. C. Era suficiente metal para armar un ejército de 300 hombres con armaduras, yelmos, escudos y espadas de bronce. En palabras del profesor de historia antigua y arqueología Eric Cline: "Este barco no perteneció a un mundo de feudos, reinos y civilizaciones aisladas, sino más bien un mundo interconectado de comercio, migración, diplomacia y, por desgracia, guerras. Esta fue, desde luego, la primera era verdaderamente global"[40].

No se sabe qué causó la destrucción de las ciudades, reinos e imperios de la Edad de Bronce tardía en el Egeo y el Mediterráneo oriental. Quizás ese mismo carácter internacional contribuyó a su colapso entre 1225 y 1175 a. C. Christopher Monroe[41], experto en el Mediterráneo oriental durante las edades de Bronce y Hierro, describe las interacciones entre las diferentes potencias como "una red entre sociedades" que dio lugar a la primera gran era internacional de la historia del mundo y propuso que "la economía de la Edad de Bronce se volvió inestable por su creciente dependencia del bronce y otros productos de prestigio […] cuando las invasiones extranjeras y las catástrofes naturales se combinaron con un efecto multiplicador, el sistema fue incapaz de sobrevivir". El resultado fue una descentralización hasta la llegada de Roma como el nuevo poder dominante en el Mediterráneo.

¿Es ese el destino para la Edad de las Tierras Raras? ¿Juega la actual China un papel comparable al pretérito de Chipre? ¿Siguen siendo las líneas de transporte marítimo un punto débil en nuestra sociedad tecnológica? ¿Podría ser la conectividad actual un factor de protección para momentos de crisis? ¿O, todo lo contario, una debilidad si se rompe la comunicación? ¿Es viable la transición hacia una economía con bajo consumo de carbono basada en tecnologías limpias? ¿Será el control de la electricidad, con las posibilidades que le ofrecen las tierras raras, la manija del poder en el siglo XXI?

El estudio del ciclo biogeoquímico natural de las tierras raras y sus alteraciones antropogénicas alcanzan actualmente poca atención. Aunque sea matizable, la pauta general muestra que la empresa científica nacida en 1787 de una manera altruista, la búsqueda de conocimiento o de gloria académica y honores científicos, para entender mejor el mundo que nos rodea se ha convertido en un negocio en 2018, una ficha importante en el tablero de la búsqueda de poder y riqueza. Un cambio de paradigma ayudado, en buena parte, por el control político de la ciencia hoy en día. El principal reto, además de seguir investigando nuevas propiedades y a través de ellas, aplicaciones futuras para las tierras raras, en particular, y para los metales raros, en general, es resolver los problemas ambientales. Los ciudadanos europeos y norteamericanos quieren disfrutar de una alta tecnología y de tecnologías limpias, pero no desean compartir la carga contaminante derivada de la producción de estos metales en otros continentes.

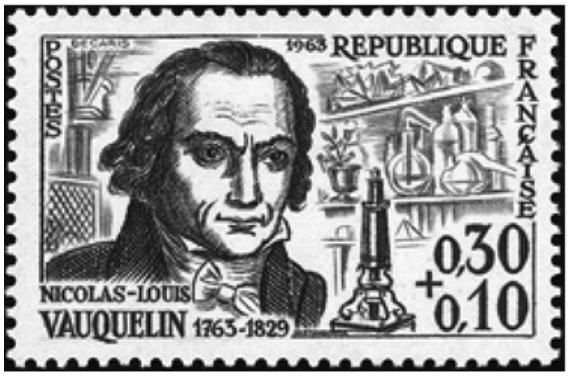
Anexo

La química es un tema considerado recurrentemente por las oficinas de correos de todos los países. Luego, los coleccionistas han dado conjunto a los diferentes sellos aparecidos organizándolos dentro de la historia de la química en lo que se conoce como *chemophilately*.

Los sellos expuestos en este libro se han elegido por su relación con las tierras raras.

Hermanos De Elhuyar, España. Emitido el 22-06-83. Código Scott: 2338.

Antoine Lavoisier, Mali. Emitido el 27-05-83. Código Scott: 476.



Nicolas Vauquelin, Francia. Emitido el 25-05-63. Código Scott: B372.

Johan Gadolin, Finlandia. Emitido el 04-06-60. Código Scott: 370.

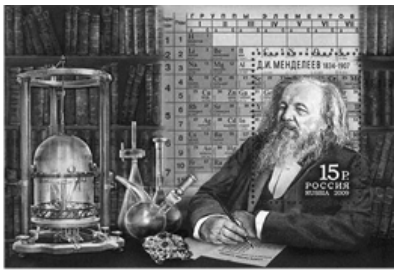
Jacob Berzelius, Suecia. Emitido el 06-09-79. Código Scott: 1293.

Fraunhofer, líneas espectrales, Alemania. Emitido el 12-02-87. Código Scott: 1501.

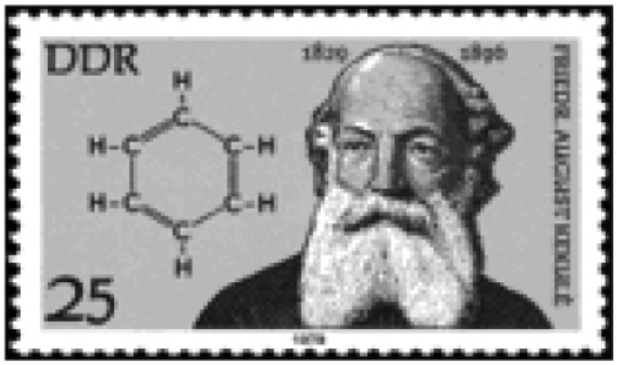
Gustav Kirchhoff, RD Alemania. Emitido el 26-03-74. Código Scott: 1541.

Euxenita, mineral tierras raras, Mozambique. Emitido el 10-09-79. Código Scott: 652.

Amadeo Avogadro, Italia. Emitido el 08-09-56.
Código Scott: 714.

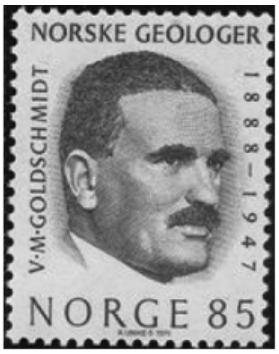


Dimitri Mendeleiev, Rusia. Emitido el 06-02-09.
Código Scott: 7128.



August Kekulé, RD Alemania. Emitido el 20-03-79. Código Scott: 1997.

Bohuslav Brauner,
Chequia.
Emitido el 13-04-05.
Código Scott: 3269.

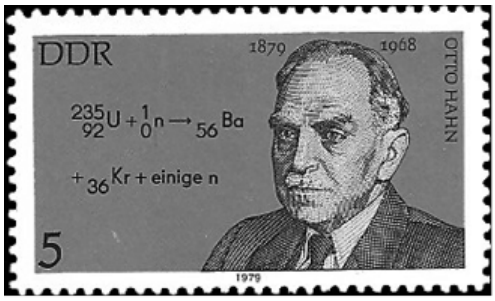


Victor Goldschmidt, Noruega.
Emitido el 04-09-74.
Código Scott: 640.

Ernest Rutherford, Nueva Zelanda. Emitido el 01-12-71.
Código Scott: 487.

Niels Bohr y Margrethe Nørlund, Dinamarca.
Emitido el 03-10-85. Código Scott: 785.

Lise Meitner, Austria.
Emitido el 07-11-78. Código Scott: 1093.



Otto Hahn, RD Alemania. Emitido el 20-03-79.
Código Scott: 1994.

Robert Oppenheimer, Chad.
Emitido el 21-04-17. Código Scott: n. i.

Yoshio Nishina, Japón.
Emitido el 06-12-90. Código Scott: 2077.

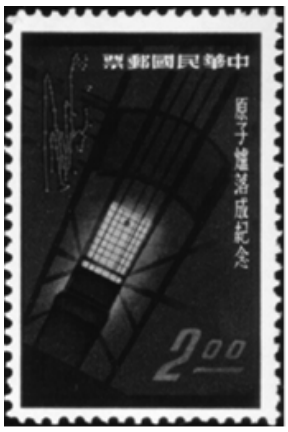
Erwin Schrödinger, Austria.
Emitido el 11-08-87. Código Scott: 1404.

Tabla periódica, España. Emitido el 02-02-07.
Código Scott: 3476.

Carl Auer von Welsbach, Austria.
Emitido el 13-10-12.
Código Scott: n. i.

Monacita, mineral tierras raras, Uganda. Emitido el 18-01-88.
Código Scott: 605.

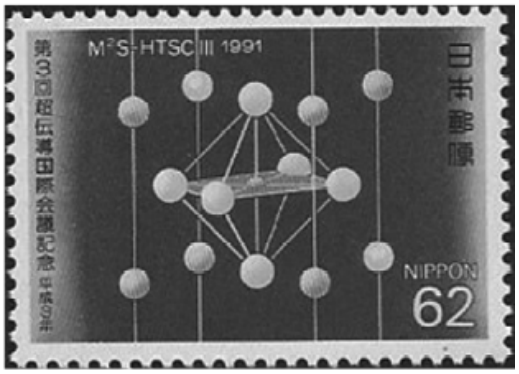
Planta tratamiento tierras raras, India.
Emitido el 26-01-55. Código Scott: 271.



Barras control reactor nuclear, Taiwán. Emitido el 02-12-61.
Código Scott: 1332.

Automóvil eléctrico, Cuba. Emitido el 20-09-10.
Código Scott: 5163.

Energías renovables: eólica, España.
Emitido el 20-02-09.
Código Scott: 3628.



Itrio en superconductores, Japón. Emitido el 19-07-91.
Código Scott: 2115.

Láseres de tulio, cirugía ocular, Francia. Emitido el 14-09-01. Código Scott: 2837a.

Erbio en fibras ópticas, Suiza. Emitido el 13-09-88. Código Scott: 10014.

Ahorro energía, europio, Uruguay. Emitido el 17-11-06. Código Scott: 2173a.

Sónar, aplicación tierras raras, Italia. Emitido el 15-02-73. Código Scott: 1089.

Industria minera tierras raras, China. Emitido el 29-12-78.
Código Scott: 1463.

Edad de Bronce, Chipre. Emitido el 03-05-83.
Código Scott: 596.

Bibliografía y lecturas recomendadas

La mayor parte de las publicaciones que tratan el tema de las tierras raras están escritas en inglés. En el apartado de la divulgación destacan los autores John Emsley en su guía de los elementos, y a los Trifonov, tanto por su libro enteramente dedicado a los lantánidos (traducido al inglés del ruso en 1963) como por el extenso capítulo en su libro sobre la tabla periódica (traducido al español en 1984). En español solo se encuentran menciones a las tierras raras dentro de títulos que abordan temas más amplios, normalmente dedicados a la divulgación sobre la tabla periódica de los elementos químicos. Entre ellos cabe destacar el libro de Sam Kean, quien toca frecuentemente a los lantánidos, y las historias curiosas de la química de Lars Öhrström, que como sueco trata las tierras raras con particular cariño. Dentro de este pequeño grupo hay que incluir libros de autores españoles como el de Soledad Esteban sobre la historia del sistema periódico y el de Pascual Román sobre Mendeleiev.

Entre las posibles lecturas no hay que olvidar diversas páginas web, como la de Peter van der Krogt, que revisa brevemente de una manera amena el descubrimiento y bautizo de las tierras raras (http://elements.vanderkrogt.net/rareearths.php).

Para actualizar la curiosidad se puede acudir a webs de centros que investigan las tierras raras o minerales estratégicos. En Estados Unidos está el laboratorio de Ames (Iowa) (https://www.ameslab.gov/about) y el MIT (http://web.mit.edu/12.000/www/m2016/finalwebsite/index.html). En Europa, la European Rare Earth and Actinide Society promueve actividades para la investigación y el desarrollo de las aplicaciones de las tierras raras (http://ereswww.epfl.ch/).

Lo más especializado en el campo de las tierras raras se recoge en el *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Iniciado en 1978,

han aparecido 52 volúmenes hasta 2017, con 294 capítulos que van revisando y poniendo al día diferentes temas punteros dentro de esa especialidad científica.

ABRAHAM, D. S. (2015): *The elements of power*, Yale University Press, New Haven.

ABRAHAM, D. y KINTISCH, E. (2015): "The Rare Metal Age", *Science & Diplomacy*, vol. 4, nº 4, en http://www.sciencediplomacy.org/perspective/2015/rare-metal-age

AGAFOSHIN, N. P. (2006): *Ley periódica y sistema periódico de los elementos de Mendeleiev*, Editorial Reverté, Barcelona, p. 22.

ALAYO, J. C. y BARCA, F. X. (2011): *La tecnología del gas a través de su historia*, Fundación gas Natural Fenosa, Barcelona.

ALDERSEY-WILLIAMS, H. (2013): *La tabla periódica: la curiosa historia de los elementos*, Ariel, Barcelona.

ALONSO, E.; SHERMAN, A. M.; WALLINGTON, T. J.; EVERSON, M. P.; FIELD, F. R.; ROTH, R. y KIRCHAIN, R. E. (2012): "Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies", *Environmental Science and Technology*, 46, pp. 3406-3414.

B. C. CH. (1901): "La incandescencia para el alumbrado", *Memorial de Ingenieros del Ejército*, V, pp. 129-138.

BAUMGARTNER, E. (1996): "Carl Auer von Welsbach a pioneer in the industrial application of rare earths", en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 113-130.

BERTOMEU-SÁNCHEZ, J. R. y MUÑOZ-BELLO, R. (2015): "Chemical classifications, textbooks, and the Periodic System in nineteenth-Century Spain", en M. Kaji, H. Kragh y G. Palló, (eds.), *Early responses to the Periodic System*, Oxford University Press, Oxford, pp. 213-239.

BLEIWAS, D. I. y GAMBOGI, J. (2013): "Preliminary estimates of the quantities of rare-earth elements contained in selected products and in imports of semimanufactured products to the Unite States, 2010", USGS, Open-File Report 2013-1072, 18 pp.

BRADSHER, K. (2010): "China is said to Halt Exports to US of Some Key

Minerals”, 19 de octubre, en https://www.cnbc.com/id/39740040 consultado el 28/XI/2018

Bryson, B. (2003): *Una historia de casi todo*, RBA, Barcelona, p. 134.

Bünzli, J-C. G. (2016): “Lanthanide luminiscence: from a mystery to racionalization, understanding, and applications”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 50, cap. 287.

Cascales, C.; Maestro, P.; Porcher, P-C. y Sáez-Puche, R. (2016): “Lanthane et lanthanides”, *Enciclopaedia Universalis France*.

Cid-Manzano, R. (2009): “El congreso del Karlsruhe: paso definitivo hacia la química moderna”, *Revista Euteka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 6, pp. 396-407.

Cleve, P. T. (1879): “Sur deux nouveaux éléments dans l’erbine”, *Comptes rendís hebdomadaires de séances de l’Academie des Sciences*, 89, pp. 478-480.

Cline, E. H. (2015): *1177a. C. El año en que la civilización se derrumbó*, Crítica, Barcelona.

D’Antone, C.; Punturo, R. y Vaccaro, C. (2017): “Rare earth elements distribution in grapevine varieties grown on volcanic soils: an example from mount Etna (Sicily, Italy)”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, p. 160.

Delafontaine, M. (1878): “Sur un Nouveau métal, le philipium”, *Comptes rendís hebdomadaires de séances de l’Academie des Sciences*, 87, pp. 559-561.

Emsley, J. (2001): *Nature’s building blocks: an A-Z guide to the elements*, Oxford University Press, Oxford.

Esteban-Santos, S. (2008): *La historia del Sistema Periódico*, Cuadernos de la UNED, Madrid.

Evans, C. H. (1996): “Medical uses of the rare earths”, en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 205-228.

Fontani, M.; Costa, M. y Orna, M. V. (2015): *The lost elements*, Oxford University Press, Oxford.

Garzón-Ruipérez, L. (1988): *De Mendeleiev a los superelementos*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo.

Goodenough, K. M.; Schilling, J.; Jonsson, E.; Kalvig, P.; Charles, N.; Tuduri, J.; Deady, E. A.; Sadeghi, M.; Schiellerup, H.; Müller, A.; Bertrand, G.; Arvanitidis, N.; Eliopoulos, D. G.; Shaw, R. A.; Thrane, K.; Keulen, N. (2016): "Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting", *Ore Geology Reviews*, 72, pp. 838-856.

Greinacher, E. (1981): "History of rare earth applications, rare earth market today", en M. J. Comstock (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, ACS Symposium Series, 164, cap. 1.

Griffin, J. J. (2015): *A Practical Treatise on the Use of the Blowpipe, in chemical and mineral analysis*, Palala Press.

Gschneidner, K. A. Jr. (1984): "Past, present and future of rare earth metallurgy", *Journal of the Less Common Metals*, 100, pp. 1-13.

– (2016): "Systematics", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 50, cap. 282.

Gschneidner, K. A. Jr. y Capellen, J. (1987): *1787-1987 two hundred years of rare earths*, North-Holland, Ámsterdam.

Haxel, P. H.; Hedrick, J. B. y Orris, G. J. (2002): *Rare earth elements – Critical resources for high technology*, USGS, Virginia.

Heimann, P. M. (1967): "Moseley and celtium: The search for a Messing element", *Annals of Science*, 23, pp. 249-260.

Hevesey, G. (1926): "The discovery and properties of hafnium", *Chemical reviews*, 2, pp. 1-41.

Hu, Z.; Richter, H.; Sparovek, G. y Shnug, E. (2004): "Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review", *Journal of Plant Nutrition*, 27, pp. 183-220.

Ihde, A. (1961): "The Karlsruhe congress: a centennial retrospect", *Journal of Chemical Education*, 38, pp. 83-86.

Jha, A. R. (2014): *Rare Earth Materials: properties and applications*, CRC Press, Florida.

Jørgensen, C. K. (1987): "Lanthanides since 1839: from crowded elements to quantum-chemical Rosetta stone", *Inorganica Chimica Acta*, 139, pp. 1-5.

– (1988): "Influence of Rare Earths on chemical understanding and

classification", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 11, cap. 75.

KEAN, S. (2011): *La cuchara menguante*, Ariel, Barcelona.

KING, A. H.; EGGERT, R. G. y GSCHNEIDNER, K. A. Jr. (2016): "The Rare Earths as critical materials", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 50, cap. 283.

KLINGER, J. M. (2015): "A historical geography of rare Earth elements: From discovery to the atomic age", *The Extractive Industries and Society*, 2, pp. 572-580.

– (2018): "Rare earth elements: Development, sustainability and policy issues", *The Extractive Industries and Society*, 5, pp. 1-7.

KNISELEY, R. N.; FASSEL, V. A.; BUTLER C. C. (1970): "Atomic Emission and Absorption Spectrometry of the Rare Earth Elements", en R. Mavrodineanu (ed.), *Analytical Flame Spectroscopy*, Philips Technical Library, Suiza, pp. 379-410.

KRAGH, H. (1996): "Elements No. 70, 71 and 72: discoveries and controversies", en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 67-90.

LAING, M. (2005): "A revised periodic table: with the lanthanides repositioned", *Foundations of Chemistry*, 7, pp. 203-233.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A. y DAVENPORT, W. (2015): "Rare Earth Electronic structures and trends in properties", *Rare Earths: Science, technology, production and uses*, Elsevier, Ámsterdam, pp. 123-139.

MARINSKY, J. A. (1996): "The search for element 61", en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 91-108.

MENDELEEV, D. I. (1889): "The Periodic law of the Chemicals elements", *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 55, pp. 634-656.

MONROE, Ch. (2009): *Scales of Fate: Trade, Tradition, and Transformation in the Eastern Mediterranean ca. 1350-1175 BCE*, pp. 294-297.

MONTERO, I. (2014): *Los metales en la antigüedad*, Los Libros de la Catarata, Madrid.

MUÑOZ-PÁEZ, A. (2013): *Lavoisier. La Química moderna. La revolución está*

en el aire, RBA, Barcelona.

MURPHY, C. J. (2006): "Charles James, B. Smith, and the tangled web of element 61", *Bulletin for the History of Chemistry*, 31, pp. 9-18.

NAGAI, H. (1998): "Rare earths in steels", *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 25, cap. 165.

NEARY, C. R. y HIGHLEY, D. E. (1983): "The economic importance of the rare earth elements", *Rare Earth Element Geochemistry*, 2, pp. 423-466.

NILSON, L. F. (1879): "Sur le scandium, élément nouveau", *Comptes rendís hebdomadaires de séances de l'Academie des Sciences*, 88, pp. 642-647.

NIINISTÖ, L. (1987): "Industrial applications of the rare earths, an overview", *Inorganica Chimica Acta*, 140, pp. 339-343.

ÖHRSTRÖM, L. (2014): *El último alquimista en París*, Crítica, Barcelona.

ONDREIČKA, B. y SAMMAN, N. (2015): *The Age of Rare Earth*. *KUNST forum*, 13 de abril, en http://kunstforum.as/2015/04/the-age-of-rare-earth/

PANG, X.; LI, D. y PENG, A. (2002): "Aplication of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil", *Environmental Science & Pollution Research*, 9, pp. 143-148.

PÉREZ RICHARTE, J. (2014): *El cuarto elemento (el fuego). Historia de los Encendedores*, Punto Rojo Libros, Sevilla, p. 77.

PREGO, R.; CAETANO, M.; VALE; C. y MARMOLEJO-RODRÍGUEZ, J. (2009): "Rare earth elements in sediments of the Vigo Ria, NW Iberian Peninsula", *Continental Shelf Research*, 29, pp. 896-902.

PYYKKÖ, P. y ORAMA, O. (1996): "What did Gadolin actually do?", en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 1-12.

ROGOWSKA, J.; OLKOWSKA, E.; RATAJCZYK, W. y WOLSKA, L. (2018): "Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37, pp. 1523-1534.

ROMÁN-POLO, P. (2008): *El profeta del orden químico. Mendeléiev*, Nivola, Madrid, 2ª ed.

- (2010): "Cannizzaro: químico, revolucionario y precursor de la tabla periódica", *Anales de Química*, 106, pp. 137-144.
- (2014): "Henry Moseley. Rayos X, tabla periódica y Guerra", *ConCiencias.digital*, 13, pp. 5-21.

RUTHERFORD, E. (1914): “The structure of the atom”, *Philosophical Magazine*, 27, pp. 488-498.

SÁEZ-PUCHE, R. y CARO, P. (eds.) (1998): *Rare Earths*, Editorial Complutense, Madrid.

SIRVENT-ZARAGOZA, G. (2012): “El mercado de ‘tierras raras’: un mercado estratégico”, *IEEE Documento de Opinión* 72/2012, 15 pp.

SONICH-MULLIN, C. (2012): “Rare Earth elements: a review of production, processing, recycling, and associated environmental issues”, *USEPA*, EPA/600/R-12/572.

SOUSA-FOLHO P. C. DE; LIMA, J. F. y SERRA, O. A. (2015): “From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 26, pp. 2471-2495.

STANOJEV-PEREIRA, M. A. (2012): *Algumas histórias da Química dos elementos*, Edições MASP.

STRATHERN, P. (2000): *El sueño de Mendeléiev. De la Alquimia a la Química*, Siglo XXI de España, Madrid.

SZABADVARY, F. (1988): “The History of the Discovery and separation of the Rare Earths”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 11, cap. 73.

SZABADVARY, F. y EVANS, C. H. (1996): “The 50 years following Mosander”, en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 55-66.

ΓNASJÖ, L. (1996): “Carl Gustaf Mosander and his research on rare earths”, en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 37-54.

ΓHORBURN BURNS, D. y DEELSTRA, H. (2011): “The origins and impact of the international congresses of Applied Chemistry, 1894-1912”, *Microchimica Acta*, 172, pp. 277-283.

ΓHYSSEN, P. y BINNEMANS, K. (2011): “Accommodation of the rare earths in the periodic table: a historical analysis”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 41, cap. 248.

– (2015): “Mendeleev and the Rare-Earth Crisis”, en E. Scerri y L. McIntyre (eds.), *Philosophy of Chemistry*, Springer, Berlín, pp. 155-182.

ΓRÍFONOV, D. N. (1963): *The Rare Earth Elements*, Pergamon Press, Oxford.

ГRÍFONOV, D. N. y TRÍFONOV, V. D. (1984): *Cómo fueron descubiertos los elementos químicos*, Editorial MIR, Moscú.

ГROFAST, J. (1996): "The Discovery of Cerium – a fascinating story", en C. H. Evans (ed.), *Episodes from the history of the rare earth elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 13-36.

ГYLER, G. (2004): "Rare earth elements in soil and plant systems – A review", *Plant and Soil*, 267, pp. 191-206.

WANG, D.; WANG, C.; YE, S.; QI, H. y ZHAO, G. (2003): "Effects of spraying rare earths on contents of rare Earth elements and effective components in tea", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, pp. 6731-6735.

WEEKS, E. (1932): "The Discovery of the elements. XVI. The rare Earth elements", *Journal of Chemical Education*, 9, pp. 1751-1773.

ZEPF V. (2013): "Rare Earth Elements: What and Where They Are", *Rare Earth Elements*, Springer Theses, Berlín.

ZEPF, V.; SIMMONS, J.; RELLER, A.; ASHFIELD, M. y RENNIE, C. (2014): *Materials critical to the energy industry. An introduction*, BP, Londres, 2ª ed.

Notas

1. Para nombrar a los elementos químicos se ha seguido el criterio unificado para su grafía en español de la Real Sociedad Española de Química (*Anales de Química*, 113: 65-67, 2017).
2. El anexo contiene el sello postal conmemorativo que se imprimió de los harmanos Delhuyar y también otros sellos de personajes científicos y temas relacionados con el contenido del libro.
3. Muñoz-Páez (2013: 95).
4. En el texto se mantendrá la denominación histórica inicial de “peso atómico” aunque lo adecuado sea referirse a “masa atómica relativa”.
5. Nilson (1879: 642-647).
6. Cleve (1879: 480).
7. Delafontaine (1878: 559).
8. Fontani *et al*. (2015: 163).
9. Trífonov y Trífonov (1984: 141).
10. Bryson (2003: 134).
11. Conocida por entonces como la ley de Avogadro-Ampère.
12. Mendeleiev (1889: 636).
13. Román-Polo (2008: 159).
14. Día 17 de febrero según el calendario juliano ruso vigente en la época. En 1918, la URSS adoptaría el calendario gregoriano.
15. Día 6 de marzo en Rusia.
16. Agafoshin (2006: 22).
17. Aunque la IUPAC ha recomendado en 1965 la denominación de “lantanoides”, referida a los elementos químicos del lantano al lutecio, en el texto se utiliza la más popular de “lantánidos”.
18. En https://es.wikiquote.org/wiki/Ernest_Rutherford (consultado el 28/11/2018).
19. Román-Polo (2008: 189).
20. Trífonov y Trífonov (1984: 156).
21. Rutherford (1914: 497).
22. Thyssen y Binnemans (2011: 58).
23. Evans (1996: 85).
24. Heimann (1967: 253).
25. La IUPAC, igual que considera el término “lantanoides”, propone que se utilice la denominación de “actinoides” en vez de “actínidos”.
26. Evans (1996: 103).
27. Fontani *et al*. (2015: 237).
28. En 1962, el químico ruso Vsevolod Klechkowski propuso la primera explicación teórica, por lo que se la conoce en algunos países como regla de Klechkowski.
29. La validez de esta regla predictiva ha sido cuestionada por algunos autores. En el caso del escandio, hay evidencia experimental de que un orbital 3d se ocupa antes de uno 4s, ya que al formarse su ion pierde primero un electrón del orbital 4s.
30. Thyssen y Binnemans (2011).
31. B. C. Ch. (1901: 132).
32. Ibídem, p. 134.
33. Pérez Richarte (2014: 77).
34. https://quotes.thefamouspeople.com/deng-xiaoping-4263.php
35. Bradsher (2010).
36. https://www.linkedin.com/pulse/blackwater-mercenaries-go-off-world-james-kennedy (consultado el 28 de noviembre de 2018).
37. Entrevista concedida el 6 de abril de 2006 a Irene Pedruelo en relación con la publicación de su libro (Abraham, 2015). En https://www.carnegiecouncil.org/publications/archive/policy_innovations/innovations/00306 (consultado el 27 de noviembre de

2018).
38. Abraham y Kintisch (2015).
39. Ondreička y Samman (2015).
40. Cline (2015).
41. Monroe (2009: 294-297).

Document Outline

- Las tierras raras
  - Créditos
  - Dedicatoria
- Prólogo
- Capítulo 1. El descubrimiento: érase una vez Ytterby, el pueblecito de los cuatro elementos químicos
  - La piedra pesada de Bastnäs
  - Lo que escondían las piedras pesadas de Ytterby y Bastnäs
  - La naciente espectroscopía viene al rescate de las tierras raras
  - La búsqueda se sigue ahogando en un mar de errores
  - Las tierras raras dejan de ser raras
  - Se desenmascaran los falsos elementos de las tierras raras
  - Se completan los grupos del itrio y del cerio
- Capítulo 2. Un sitio en la tabla periódica: el secreto de los diecisiete
  - Los químicos europeos se reúnen en Alemania
  - Llega la ley periódica de Mendeleiev
  - Los elementos de las tierras raras no encuentran su sitio
  - Un joven científico ordena el rompecabezas de las tierras raras
  - Hallazgo del elemento 61: el único raro de las tierras raras
  - Siguen las dudas. ¿Una tierra rara más? ¿Son 17 o 18?
  - Se logra entender el orden periódico de las tierras raras
  - Los problemas continúan: no hay consenso sobre la colocación de los lantánidos en las tablas periódicas
- Capítulo 3. Quién es quién entre las tierras raras: aplicaciones en la vida cotidiana
  - Las tierras raras, fármacos tras su descubrimiento
  - Primera aplicación industrial de las tierras raras
  - De nuevo la inventiva del barón Von Welsbach
  - Las variadas aplicaciones de las tierras raras
  - Aplicaciones químicas
  - Aplicaciones metalúrgicas
  - Aplicaciones magnéticas
  - Aplicaciones ópticas

    - Aplicaciones militares
- Capítulo 4. Las tierras raras, elementos críticos para la industria y estratégicos para las naciones
    - La tabla periódica en guerra
    - Vivimos en la Edad de las Tierras Raras
- Anexo
- Bibliografía y lecturas recomendadas
- Notas